

Über die Flavone der Kompositen

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von
WALTER JOSEF KIRMAYER
aus München

März 1959

Über die Flavone der Kompositen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Walter Josef Kirmayer
aus
München

März 1959



1. Berichterstatter: Professor Dr. L. Hörhammer
2. Berichterstatter: Professor Dr. E. Bamann

Tag der mündlichen Prüfung: **27. Mai 1959**

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	1
II. Allgemeiner Teil	2
A. Frühere Untersuchungen über das Vorkommen von Flavonoiden in der Familie der Kompositen	2
B. Eigene Untersuchungen	3
Teil I Systematische, papierchromatographische Untersuchungen	3
1) Prüfung auf Chalcone und Aurone	3
2) Untersuchung der Flavonglykoside	4
3) Untersuchung der Flavongenine	20
Teil II Beiträge zur Strukturaufklärung von Flavonen	25
1) Zusammenhänge zwischen dem R_F -Wert in dem System Isopropanol-Ameisensäure-Wasser (2+5+5) und der Struktur	25
2) Der Sprühtest mit basischem Bleiazetat als Reagenz auf gewisse Substitutionsverhältnisse im Seitenphenyl	27
3) Zur Infrarotspektroskopie einiger Kompositenflavone	29
Teil III Isolierung und Identifizierung einer Reihe von Kompositenflavonen	37
1) Ein Polyhydroxyflavon-monoglucosid aus den Blütenblättern von <i>Buphthalmum salicifolium</i> L.	37
2) Isolierung von Quercimeritrin aus den Blättern von <i>Centaurea cyanus</i> L.	39
3) Isolierung von Luteolin-7-glucosid aus den Blüten und Blättern von <i>Matricaria discoidea</i> D.C. und aus dem Kraut von <i>Hieracium staticifolium</i> Vill.	40

4) Isolierung von Apigenin-7-glucosid aus den weißen Strahlenblüten von <i>Chrysanthemum uliginosum</i> Pers., <i>Matricaria inodora</i> L. und <i>Matricaria chamomilla</i> L.	41
5) Isolierung von Apigenin-7-glykosiden aus den weißen Strahlenblüten von <i>Chrysanthemum leucanthemum</i> L., <i>Chrysanthemum maximum</i> Ram., <i>Chrysanthemum Parthenium</i> Bernh., <i>Bellis perennis</i> L. und <i>Anacyclus officinarum</i> Hn.	43
6) Isolierung eines Glykosidgemisches zweier Oligohydroxyflavone aus den Blättern von <i>Cirsium oleraceum</i> Scop.	45
7) Isolierung von Patuletin aus den Blütenblättern von <i>Tagetes signatus</i> Bartl.	46
8) Isolierung eines Trimethoxy-trihydroxyflavones aus den Blättern von <i>Centaurea jacea</i> L.	46
Zusammenfassung und Diskussion	49
III. Experimenteller Teil	54
A. Allgemeine Arbeitsmethoden für papierchromatographische Untersuchungen	54
1) Herkunft der Pflanzen und ihre Bestimmung ..	54
2) Verarbeitung der Pflanzen zu chromatographierbaren Extrakten	54
3) Gewinnung von Hydrolyseprodukten zur Chromatographie	55
4) Papierchromatographie	59
5) Farbreaktionen	60
B. Isolierungen	63
1) Allgemeine Arbeitsmethoden	63
2) Spezielle experimentelle Befunde	68

	Seite
a) Ein Polyhydroxyflavon-monoglucosid aus den Blütenblättern von <i>Buphthalmum salicifolium</i> L.	68
b) Isolierung von Quercimeritrin aus den Blättern von <i>Centaurea cyanus</i> L.	70
c) Isolierung von Luteolin-7-glucosid aus den Blüten und Blättern von <i>Matricaria discoidea</i> D.C. und aus dem Kraut von <i>Hieracium staticifolium</i> Vill.	72
d) Isolierung von Apigenin-7-glucosid aus den weißen Strahlenblüten von <i>Chrysanthemum uliginosum</i> Pers., <i>Matricaria inodora</i> L. und <i>Matricaria chamomilla</i> L.	76
e) Isolierung von Apigenin-7-glykosiden aus den weißen Strahlenblüten von <i>Chrysanthemum leucanthemum</i> L., <i>Chr. maximum</i> Ram., <i>Chr. Parthenium</i> Bernh., <i>Bellis perennis</i> L. und <i>Anacyclus officinarum</i> Hn.	80
Untersuchung der weißen Blüten der Papilionacee <i>Robinia Pseudacacia</i> L. und Nachisolierung von Robinin	82
f) Isolierung eines Glykosidgemisches zweier Oligohydroxyflavone aus den Blättern von <i>Cirsium oleraceum</i> Scop.	83
g) Isolierung von Patuletin aus den Blütenblättern von <i>Tagetes signatus</i> Bartl.	84
h) Isolierung eines Trimethoxy-trihydroxyflavons aus den Blättern von <i>Centaurea jacea</i> L.	86
IV. A n h a n g	89

I. Einleitung

Mit der vorliegenden Arbeit sollten die systematischen Untersuchungen über die Flavoninhaltsstoffe - wie sie am Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München seit einigen Jahren durchgeführt werden - auch auf die wichtige Familie der Compositae ausgedehnt werden.

Bei einer so artenreichen Familie, wie sie die Kompositen darstellen, deren Glieder morphologisch oft sehr stark voneinander abweichen, dürfen wir kaum eine ausgeprägte chemische Einheitlichkeit der Inhaltsstoffe erwarten. Dennoch macht man beim Studium der einschlägigen Literatur eine augenfällige Beobachtung. In den Gattungen Cosmos, Coreopsis und Dahlia wurden mehrere Derivate des Chalcones und des Aurons gefunden¹⁾. Andere Autoren berichten über das Vorkommen von Polyoxyflavonen und deren Methyläthern - wie z. B. Quercetagetin, Patuletin, Artemisetin und Erianthin¹⁾ - in der Korbblütlerfamilie.

Diese Stoffe werden sonst im Pflanzenreich verhältnismäßig selten oder gar nicht mehr gefunden. Die Suche nach neuen, seltenen Flavonen, oder die Erschließung neuer Quellen für diese, erscheint deshalb in der Kompositenfamilie erfolgversprechend.

1) Siehe Tabelle 6, S. 89 ff.

II. Allgemeiner Teil

A. Frühere Untersuchungen über das Vorkommen von Flavonoiden in der Familie der Kompositen

Bisher wurde das Vorkommen von Flavonen in 23 Kompositen-Gattungen beschrieben. Die Zusammenstellung der einschlägigen Literatur bringen wir in Tabelle 6 im Anhang. Die im Schrifttum angegebenen Flavonoidgenine lassen sich in fünf Gruppen einteilen:

- | | |
|------------------------|--|
| Chalcone: | Butein, Carthamingenin, Isocarthamingenin, Lanceoletin, Okanin, 2,4,4'-Trioxychalcon, ein Pentaoxychalcon. |
| Aurone: | Leptosidin, Maritimetin, Sulfuretin, 6-Oxy-2-(3,4-dioxybenzyliden)-cumaranon. |
| Flavone und Flavonole: | Apigenin, Luteolin, Scutellarein; Gossypetin, Kämpferol, Quercetagenin, Quercetin. |
| Methoxyflavone: | Artemisetin, Centaureidin, Diosmetin, Erianthin, Isorhamnetin, Patuletin. |
| Flavanone: | Butin, Hesperetin, 8-Methoxybutin. |

B. Eigene Untersuchungen

Anlage der Arbeit

Bei unseren Untersuchungen gingen wir in folgender Weise vor: Nach Anfertigung einiger Übersichtspapierchromatogramme der Pflanzenextrakte, versuchten wir die wichtigsten - das heißt die häufig wiederkehrenden und mengenmäßig stärker vertretenen - Flavoninhaltsstoffe zu isolieren und zu identifizieren. Mit diesen Reinsubstanzen verglichen wir dann papierchromatographisch die Extrakte aus den verschiedenen Pflanzenteilen vieler Kompositen.

Über Flavonoide, die nur in sehr geringen Mengen vorlagen und sich nicht ohne weiteres rein gewinnen ließen, versuchten wir Aussagen zu machen, indem wir sie mit anderen, uns zur Verfügung stehenden Testsubstanzen verglichen. Ferner betrachteten wir ihr papierchromatographisches Verhalten in verschiedenen Lösungsmitteln und die Farberscheinungen, die sie unter der Analysenquarzlampe - unbehandelt und nach dem Besprühen mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung sowie mit basischer Bleiazetatlösung - zeigten. Ergänzt wurden diese Beobachtungen durch die papierchromatographische Untersuchung der hydrolysierten Extrakte.

T e i l I

Systematische papierchromatographische Untersuchungen

1) Prüfung auf Chalcone und Aurone

Zunächst untersuchten wir papierchromatographisch die wässrigen Extrakte der Pflanzen vieler Gattungen auf Derivate des Chalcons oder des Aurons. Als Indikator für das Auftreten der erwähnten Stoffe diente uns nach T. A. GEISSMAN²⁾ konzentrierter Ammoniak, dessen Dämpfe wir unter der Analysenquarzlampe auf die entwickelten Chromatogramme einwirken ließen. Ammoniakdämpfe be-

2) GEISSMAN, T. A.

in PAECH, K. u. TRACEY, M. V. "Moderne Methoden der Pflanzenanalyse", III, S. 480, Berlin 1955

wirken bei Chalcon- und Auronderivaten einen Farbumschlag von Gelb bis Gelborange nach leuchtend Orange bis Rotorange.

Mit Bleiazetat färben sich manche dieser Verbindungen orangeröt bis rot³⁾.

Wenn man von *Cosmos bipinnatus* Cav. und *Carthamus tinctorius* L. absieht - die zu den bereits als chalconführend bekannten Gattungen zählen^{*)} - so konnten diese Effekte bei einem Untersuchungsmaterial von 65 Arten nur ein einziges Mal - bei *Helianthus doricoides* - mit Sicherheit wahrgenommen werden.

Chalcone und Aurone scheinen also in der Kompositenfamilie nicht außergewöhnlich verbreitet zu sein, zumindest nicht in größeren Mengen. Ihr Vorkommen wurde auch nur bei ganz wenigen Korbblütlergattungen beschrieben, nämlich bei *Cosmos*, *Coreopsis*, *Carthamus* und *Dahlia*^{*)}.

So konnten z. B. B. PURI und T. R. SESHADRI⁴⁾ das Chalconderivat Butein - frei und verglykosidiert - wohl in *Cosmos sulfureus*, *Coreopsis drumondii*, *Coreopsis tinctoria* und in der gelben *Dahlia variabilis* nachweisen, nicht aber in der Sonnenblume, in *Calendula*, *Zinnia* und *Matricaria*.

2) Untersuchung der Flavonglykoside

Bei der Herstellung der fraktionierten Extrakte aus den getrockneten, zerkleinerten Pflanzenteilen hielten wir uns im Prinzip an die von R. HÄNSEL⁵⁾ angegebene Methode (siehe "Experimenteller Teil").

Chromatographiert wurde eindimensional und - in der Regel - absteigend. Wir führten unsere Untersuchungen gleichzeitig nebeneinander in mehreren Lösungsmittelsystemen durch, nämlich in

3) GEISSMAN, T. A.

in PAECH, K. u. TRACEY, M. V. "Moderne Methoden der Pflanzenanalyse", III, S. 468, Bln.-Gött.-Heidelbg. 1955
J.Sci.Ind.Research 13B, 321 (1954)

4) PURI, B.
SESHADRI, T. R.

in LINSKENS, H. F. "Papierchromatographie in der Botanik", S. 203, Bln.-Gött.-Heidelbg. 1955

5) HÄNSEL, R.

*) Siehe Literaturübersicht, Tabelle 6, S.89 ff.

Äthylazetat-Ameisensäure-Wasser (10+2+3)^{*)}, in Butanol-Eisessig-Wasser (4+1+5)^{**)} und mit Isopropanol-Ameisensäure-Wasser (2+5+5)^{***)}.

a) Das mengenmäßige Auftreten der Flavone^{****)}

In allen untersuchten Pflanzen konnten wir Flavone nachweisen.

Frei von Flavonen waren nur einige Pflanzenteile, so z. B. das Rhizom von *Petasites paradoxus* Baumg., die Wurzel von *Inula helenium* L., die Wurzel von *Taraxacum officinalis* Web. und die Wurzel von *Matricaria discoides* D. C.

Keine Flavone konnten wir ferner im Kraut von *Anacyclus officinarum* Hn., im Kraut von *Lappa minor* D. C. und im Kraut von *Senecio jacobaea* L. nachweisen, doch dürfte hierfür der Grund auch Materialmangel und eine unzureichende Extraktbereitung sein.

In einigen Pflanzen war die Flavonkonzentration so gering und das chromatographische Flavonbild durch andere Pflanzeninhaltsstoffe derart gestört, daß wir im Rahmen dieser Arbeit von einer weiteren Untersuchung absahen. Dies war der Fall bei den Blütenköpfchen von *Artemisia cina* (Flores Cinae DAB 6), bei den Blütenköpfchen und beim Kraut von *Artemisia vulgaris* L., beim Kraut von *Artemisia absinthium* L. (Herba Absinthii DAB 6) und beim Kraut von *Cichorium intybus* L.

In allen anderen Fällen waren die Flavone reichlich vorhanden. Ihr Anteil im Trockenmaterial machte im Durchschnitt etwa 0,5 bis 3% aus. Unsere Ausbeuten an verhältnismäßig reinen Substanzen betrugen z.B. bei den weißen Randblüten der untersuchten *Chrysanthemum*- und *Matricaria*-Arten um 1 bis 3%, bei den Blüten von *Buphthalmum salicifolium* L. etwa 1%, bei den Blüten von *Tages signatus* Bartl. ca. 1/2%, bei den Blättern von *Centaurea jacea*

*) Für den weiteren Text sollen - in Bezug auf die Lösungsmittelsysteme folgende Abkürzungen gelten:

*) = ÄAW; **) = BEW; ***) = IAW

****) Unter "Flavonen" sollen Flavonderivate im engeren Sinn, also Abkömmlinge des Flavons, des Flavonols und deren Glykoside verstanden sein.

L. etwa 1%, bei den Blättern von *Centaurea cyanus* L. um 1/2% und beim Kraut von *Matricaria discoides* D. C. etwa 1/4%. Am glykosid-reichsten war das Kraut von *Cirsium oleraceum* Scop. Wir erhielten eine Rohausbeute von ca. 10% des Trockengewichts! Da bei den Isolierungen eine gewisse Flavonmenge im Rohextrakt zurückblieb und da ferner bei den Umkristallisationen Substanzverluste auftraten, dürfte der Flavongehalt in der Pflanze bei den genannten Fällen noch höher sein.

Flavone, die nur in Spuren auftraten - deren Konzentration z. B. nur etwa ein Zehntel der üblichen Konzentrationen betrug - ließen wir bei unseren papierchromatographischen Untersuchungen außer Betracht.

b) Die Glykoside und ihre Verteilung im Untersuchungsmaterial *)

Bei unseren Untersuchungen stießen wir auf eine schwer überblickbare Fülle von Flavonen. Eine Einteilung derselben in zwei Gruppen - nämlich in C-7- und C-3-Glykoside - erwies sich nicht nur aus didaktischen Gründen als zweckmäßig, sondern entsprach auch weitgehend den tatsächlichen Gegebenheiten in der Kompositenfamilie. Nicht näher identifizierte Flavonglykoside führten wir mit ihren strukturell bekannten Begleitglykosiden zusammen in der gleichen Gruppe auf.

α) Gruppe der C-7-Glykoside

Innerhalb dieser Gruppe fanden wir bei unseren papierchromatographischen Arbeiten mindestens 25 verschiedene Flavonglykoside. Einige wenige kamen immer wieder vor und zwar meist in einer ganz bestimmten Kombination. Wir führen sie der Reihe nach mit steigendem R_f -Wert in BEW auf und bezeichnen sie in dieser Folge mit den Buchstaben A bis F, die seltener auftretenden mit G bis L. Zusammen mit diesen Glykosiden berichten wir über jene, die zwar jeweils das gleiche Genin haben, jedoch andere R_f -Werte zeigen.

*) Die Ergebnisse der systematischen Untersuchungen sind in den Tabellen 6 bis 15 auf Seite 89 ff. zusammengestellt, soweit sie nicht unmittelbar bei den einzelnen Glykosiden aufgeführt werden.

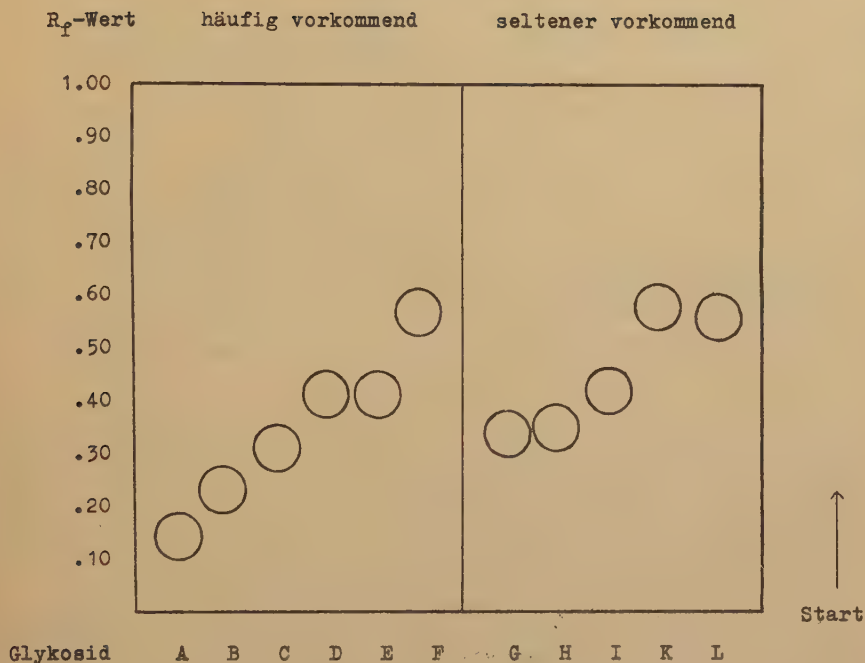


Abb. 1 Flavonbild der C-7-Glykosidgruppe in BEW

Das Glykosid A konnten wir aus *Buphthalmum salicifolium* L. isolieren und näher charakterisieren (siehe S. 37). Danach handelt es sich um ein Polyoxyflavon-monoglucosid, möglicherweise um *Gossypitrin*.

R_F -Werte

BEW	.15
AAW	.14
IAW	.20

Fluoreszenzfarben im UV-Licht

unbehandelt	:	erdbraun
$Al_2(SO_4)_3$ -Lösung	:	erdbraun
bas. BleiazetatLösung	:	violett purpur

Glykosid B tritt fast stets zusammen mit A auf und unterscheidet sich auf Grund seines papierchromatographischen Verhaltens von diesem vermutlich nur durch eine Hydroxy- oder eine Methoxygruppe.

R_F-Werte

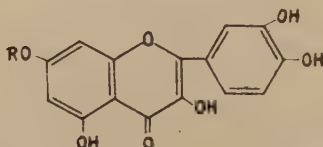
BEW	.235
AAW	.225
IAW	.305

Fluoreszenzfarben im UV-Licht

unbehandelt	:	erdbraun
Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung	:	erdbraun
bas.Bleiäzetatlösung	:	braunpurpur (später gelb)

Glykosid C ist Quercimeritrin. Wir isolierten es aus dem Kraut von Centaurea cyanus L. (siehe S. 39).

Formel 1



R = Glucose

Quercimeritrin = Quercetin-7-glykosid =
Glykosid C

R_F-Werte

BEW	.31
AAW	.35
IAW	.32

Fluoreszenzfarben im UV-Licht

unbehandelt	:	gelb
Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung	:	gelbgrün
bas.Bleiäzetatlösung	:	leuchtend orange (wie freies Quercetin)

Neben dieser Substanz C fanden wir noch ein anderes Quercetin-7-glykosid mit den gleichen Fluoreszenzerscheinungen, jedoch anderen R_F-Werten (BEW = .27; AAW = .25; IAW = .475).

Eine gelbe, nach dem Besprühen mit Al₂(SO₄)₃-Lösung intensiv gelbgrüne Fluoreszenzfarbe fanden wir bei allen untersuchten Flavonolen mit freier C-3-OH-Gruppe (ohne ortho-Dioxygruppierung im Kern).

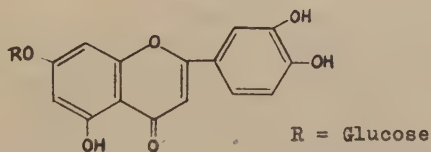
Dieselbe Fluoreszenz der Glykosid-Bleiverbindung wie jene des freien Quercetins deutet auf die zwei f r e i e n Hydroxylgruppen des Seitenphenyls hin (siehe S. 27 ff.).

Quercetin-5-glykoside sind uns unbekannt. Deshalb nehmen wir auch hier eine Verglykosidierung des Quercetins in C-7 an.

Wir fanden dieses Quercetinglykosid sicher in den gelben Scheibenblüten von *Chrysanthemum maximum* Ram. Bei den gelben Scheibenblüten von *Chrysanthemum leucanthemum* L., *Chr. corymbosum* L., *Chr. Parthenium* Bernh., *Anacyclus officinarum* Hn. sahen wir ebenfalls Quercetin-7-glykoside mit niedrigen R_f -Werten in BEW (.22 bis .26). Wahrscheinlich handelt es sich um Diglykoside des Quercetins.

Glykosid D ist identisch mit Luteolin-7-glucosid, welches wir aus dem Kraut und aus den gelben Röhrenblüten von *Matricaria discoidea* D. C. und aus dem Kraut von *Hieracium staticifolium* Vill. isolieren und identifizieren konnten (siehe S. 40).

F o r m e l 2



Luteolin-7-glucosid
(Glykosid D)

R_f -Werte

BEW	.405
AAW	.36
IAW	.435

Fluoreszenzfarben im UV-Licht

unbehandelt	:	dunkel rotbraun
$Al_2(SO_4)_3$ -Lösung	:	gelb
bas.Bleiäzetatlösung	:	ocker

Neben diesem Glykosid D trafen wir auf eine Reihe anderer Luteolinglykoside, die alle unter der Analysenquarzlampe dieselben Fluoreszenzfarben wie dieses, jedoch andere R_f -Werte zeigten.

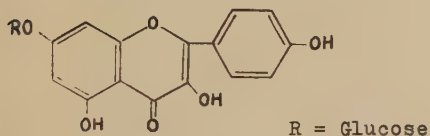
Auf Grund der Farberscheinungen (braune Eigenfarbe, gelber Aluminiumkomplex und ockerfarbene Bleiverbindung im UV-Licht) nehmen wir an, daß auch hier die Hydroxygruppen in C-5, C-3' und C-4' frei sind.

Wir führen das Vorkommen dieser verschiedenen - im einzelnen nicht näher identifizierten - Luteolinglykoside in der Tabelle 10, Seite 99 auf.

Glykosid E ist ein Flavonglucosid mit freiem C - 3 - O H . Es tritt häufig, jedoch nur in sehr geringen Mengen auf und ist auf den Chromatogrammen in allen Lösungsmitteln meist von anderen Glykosiden überlagert. Eine Isolierung war deshalb - im Rahmen unserer Arbeit - nicht möglich. Das gleiche gilt für das zugehörige Genin, bei dem nicht zwischen Kämpferol und Isorhamnetin unterschieden werden konnte (siehe S. 22).

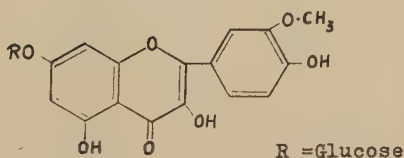
Als Zuckerkomponente vermuten wir Glucose, da wir nach der Hydrolyse gereinigter und angereicherter Extrakte aus den Scheibenblüten von *Matricaria inodora* L. und *M. chamomilla* L., in denen das Glykosid E etwas stärker vertreten war, papierchromatographisch nur Glucose nachweisen konnten. Aus den Tatsachen, daß auch hier der ungewöhnliche Fall einer freien C-3-OH-Gruppe in einem Glykosid vorliegt, ferner daß die Substanz E immer mit C-7-Glucosiden (Glykosid A, Quercimeritrin, Luteolin-7-glucosid, häufig Apigenin-7-glucosid) zusammen auftritt, vermuten wir im Glykosid E ein 7-Glucosid des Kämpferols oder des Isorhamnetins. Damit deckt sich auch theoretisch das papierchromatographische Verhalten der Substanz (authentische Testsubstanzen standen nicht zur Verfügung).

Formel 3



Kämpferol-7-glucosid

Formel 4



Isorhamnetin-7-glucosid

(wahrscheinliche Formeln für Glykosid E)

R_F-Werte

BEW	.40
AAW	.47
IAW	.42

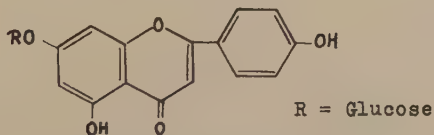
Fluoreszenzfarben im UV-Licht

unbehandelt	:	gelb
Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung	:	gelbgrün
bas. Bleiäzetatlösung	:	goldgelb

In den Blütenköpfchen von *Achillea filipendula* Lam. fanden wir noch ein zweites Glykosid desselben Genins, welches die gleichen Fluoreszenzfarben zeigte, jedoch niedrigere R_F-Werte aufwies (BEW .28).

Glykosid F isolierten wir aus den weißen Strahlenblüten einiger Kompositen und erkannten es als **A p i g e n i n - 7 - g l u c o s i d** (siehe S. 41).

Formel 5



Apigenin-7-glucosid

(Glykosid F)

<u>R_F-Werte</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
BEW .59 ^{*)}	unbehandelt : rotbraun
AAW .575	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : gelb
IAW .595	bas.Bleiazetatlösung : grüngelb

Außer dem Glykosid F wiesen wir papierchromatographisch noch eine Reihe von Apigeninglykosiden nach, die alle unter der Analysenquarzlampe dieselben Farberscheinungen wie Glykosid F zeigten, jedoch andere R_F-Werte aufwiesen. Ihr Vorkommen und ihre R_F-Werte sind in Tabelle 12, Seite 101, aufgeführt.

Glykosid G, welches nur in den Blättern und - in geringerer Menge - in den Blüten von *Erigeron strigosus* Mühlenbg. nachgewiesen werden konnte, ist ein *Scutellarein-glykosid*. Dem R_F-Wert nach dürfte es sich um ein Monoglykosid handeln.

<u>R_F-Werte</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
BEW .34	unbehandelt : dunkel
AAW .335	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : erdbraun
IAW .44	bas.Bleiazetatlösung : blauschwarz

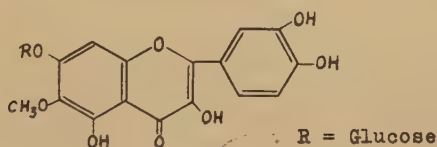
Glykosid H ist ein *Patuletin-glucosid*. Wir fanden es bei der Isolierung des in der Pflanze frei vorkommenden Patuletins aus den Blütenblättern von *Tagetes signatus* Bartl. in der Mutterlauge, in deren Hydrolysat wir papierchromatographisch Patuletin und Glucose nachwiesen.

^{*)} In vielen Pflanzenteilen fanden wir Apigeninglykoside, die in AAW und IAW mit Apigenin-7-glucosid papierchromatographisch völlig übereinstimmten. Ihr R_F-Wert in BEW war jedoch gegenüber dem R_F-Wert des Apigenin-7-glucosids mehr oder weniger (.08-.02) gedrückt.

In den meisten Fällen dürften Begleitstoffe in den Extrakten den R_F-Wert drücken. So zeigte z. B. das Glykosid aus *Chrysanthemum Parthenium* Bernh. nach der Isolierung eine R_F-Zunahme um .055. Bei *Bellis perennis* L. nahm der R_F-Wert linear umso mehr zu, je weniger Extrakt wir auftrugen. Wir führen diese Stoffe deshalb als Glykosid F auf, kennzeichnen jedoch die R_F-Diskrepanz in BEW in der Tabelle 11, Seite 100, durch ein Sternchen bei dem betreffenden Pflanzenteil.

Auf Grund der Fluoreszenzfarben und der Tatsache, daß C-5-Glykoside im Gegensatz zu C-7-Glykosiden sehr selten sind und wir in der Literatur kein Patuletin-5-glucosid, wohl aber ein Patuletin-7-glucosid beschrieben fanden⁶⁾, nehmen wir an, daß es sich bei dem Glykosid H um letzteres, also um Patulitritrin handelt.

Formel 6



Patulitritrin = Patuletin-7-glucosid
(Glykosid H)

<u>R_F-Werte</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
BEW .36	unbehandelt : gelb
AAW .355	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : gelbgrün
IAW .42	bas.Bleiazetatlösung : leuchtend orange (wie freies Patuletin)

Wir fanden das Glykosid H in den Blütenblättern von *Tagetes patulus* L. und *T. signatus* Bartl.

Glykosid I, welches wir nur in den weißen Strahlenblüten von *Chrysanthemum corymbosum* L. und in den gelben Blüten von *Taraxacum officinalis* Web. fanden, ist ein Flavonglykosid unbekannter Konstitution. Die Fluoreszenzfarben im UV-Licht deuten auf eine 5-Hydroxy-4-oxo-Konfiguration und zeigten die Abwesenheit einer ortho-Position freier Hydroxygruppen im Seitenphenyl. Die gleichen Farberscheinungen des Aglykons nach der Hydrolyse sprachen für die Abwesenheit einer C-3-OH-Gruppe.

6) BANNERJEE, N. R. Proc. Indian Acad. Sci. 44A, 284 (1956)
 SESHADRI, T. R.

<u>R_F-Werte</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
BEW .415 ^{*)}	unbehandelt : braun
AAW .50	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : kräftig gelb
IAW .535	bas.Bleiazetatlösung : goldgelb

In den genannten Pflanzenteilen fanden wir jeweils noch ein zweites Glykosid (I₁) des gleichen Genins. Beide zeigten die gleichen Fluoreszenzfarben wie I, wiesen aber in BEW niedrigere R_F-Werte auf und dürften Diglykoside sein.

(I₁ in Chrysanthemum corymbosum L. : R_F/BEW = .235; /AAW = .24
I₁ in Taraxacum officinalis Web. : R_F/BEW = .265; /IAW = .595)

Das Glykosid K ist uns - mit Ausnahme der 5-Hydroxy-4-oxo-Gruppierung - in seiner Struktur ebenfalls unbekannt. Die Fluoreszenzfarben des Aglykons schlossen die Anwesenheit einer freien Hydroxygruppe in C-3-Position aus.

<u>R_F-Werte</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
BEW .59	unbehandelt : braun
AAW .685	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : gelb
IAW .72	bas.Bleiazetatlösung : strahlend ocker

Dieses Glykosid fanden wir in größerer Menge in den Blüten von Centaurea jacea L. und C. dealbata Willd. Bei den Blüten von Serratula coronata L. und Cirsium oleraceum Scop. trafen wir auf Glykoside, die papierchromatographisch der Substanz K ähnlich waren.

Glykosid L ist das Monoglucosid eines Trimethoxy-trihydroxyflavons. Wir isolierten es aus den Blättern von Centaurea jacea L. (siehe S. 46). Wir fanden es nur in den Blättern und Wurzeln dieser Pflanze.

^{*)} Für das Glykosid I in Taraxacum officinalis Web. fanden wir in BEW einen etwas höheren R_F-Wert (.465).

R_F-Werte

Fluoreszenzfarben im UV-Licht

BEW .585	unbehandelt	:	dunkelbraun
AAW .575	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung	:	schwarzbraun
IAW .79	bas.Bleiazetatlg.	:	pomeranzenorange (Tageslicht: dottergelb)

Der Vollständigkeit halber sei noch eine Substanz erwähnt, die sich papierchromatographisch wie ein Flavonglykosid verhielt, von der wir aber weder Spaltprodukte noch sonstige Anhaltspunkte für ihre Konstitution erhalten konnten. Sie zeigte folgende Daten:

R_F-Werte

BEW .26	unbehandelt	:	braun
AAW .13-.15	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lsg.	:	kräftig gelb
IAW .575	bas.Bleiazetatlg.	:	gelb

Wir fanden diese Substanz im Kraut und in den Blüten von *Achillea millefolium* L., in den Blättern von *Centaurea scabiosa* L. und von *C. montana* L.

β) Gruppe der C-3-Glykoside

Die Glykoside traten einzeln oder zu mehreren - mit ganz wenigen und geringfügigen Ausnahmen - als ziemlich geschlossene Gruppe auf.

Im Gegensatz zu den Glykosiden vom vorher erwähnten Typ trafen wir C-3-Glykoside bei den Kompositen selten an.

Wir führen die Glykoside der Reihe nach mit steigendem R_F-Wert in AAW auf und bezeichnen sie in dieser Folge mit den Buchstaben M bis Q.

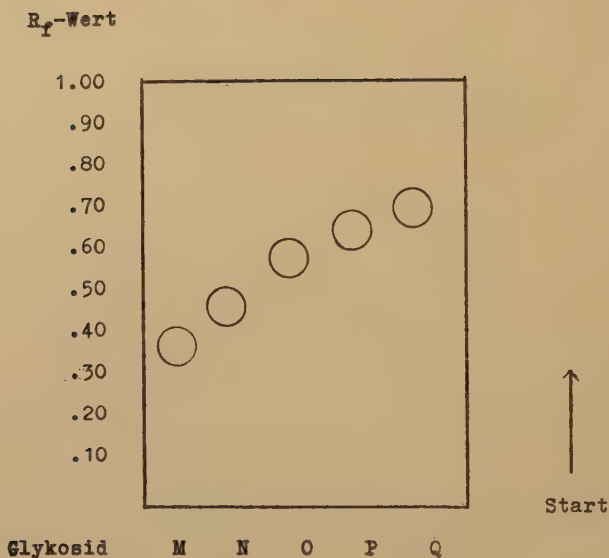
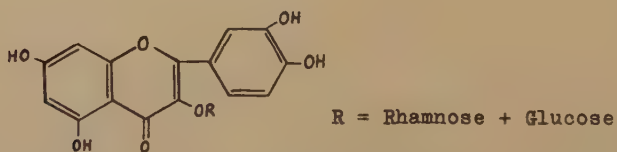


Abb. 2 Flavonbild der C-3-Glykosidgruppe in AAW

Glykosid M ist identisch mit Rutin. Wir konnten es mittels präparativer Papierchromatographie aus dem Kraut von *Senecio saracenus* Koch isolieren und als Quercetin-rhamnogluco-
sidosid charakterisieren (siehe S. 19).

Formel 7



Rutin = Quercetin-3-rhamnogluco-
sidosid
(Glykosid M)

<u>R_F-Werte</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
ÄAW .355	unbehandelt : braun
BEW .420	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : gelb
IAW .700	bas.Bleiazetatlösung : braunorange

Wir fanden Glykosid M in den Blüten von Tussilago farfara L., in den Blütenköpfchen und im Kraut von Eupatorium cannabinum L., sowie in den Blüten und im Kraut von Senecio sarracenus Koch.

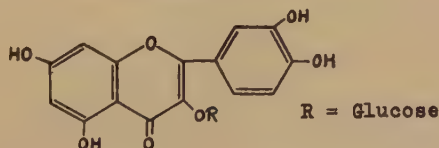
Glykosid N isolierten wir mittels präparativer Papierchromatographie aus dem Kraut von Senecio sarracenus Koch und charakterisierten es als ein K ä m p f e r o l - r h a m n o g l u c o s i d mit besetztem C-3-OH^{*)}.

<u>R_F-Wert</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
ÄAW .453	unbehandelt : braun
	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : gelb
	bas.Bleiazetatlösung : goldgelb

Glykosid N fanden wir nur im Kraut von Senecio sarracenus Koch.

Glykosid O ist papierchromatographisch identisch mit Q u e r c e t i n - 3 - g l u c o s i d ^{**)}.

F o r m e l 8



Isoquercitrin = Quercetin-3-glucosid
(Glykosid O)

-
- *) Höchstwahrscheinlich handelt es sich um Kämpferol-3-rhamnoglucosid.
- **) Die Identität bezieht sich auf das Aglykon, auf die Zuckerposition und auf den R_F-Wert. Quercetin-3-glucosid unterscheidet sich von Quercetin-3-galactosid in den angewendeten Lösungsmitteln nur durch eine geringe R_F-Differenz. In nicht völlig reinen Lösungen - also z.B. in den verwendeten Pflanzenextrakten - ist es deshalb kaum möglich, die beiden Substanzen durch ihren R_F-Wert mit Sicherheit zu unterscheiden.

R_F-Werte

AAW .56
BEW .56 - .57

Fluoreszenzfarben im UV-Licht

unbehandelt : braun
Al₂(SO₄)₃-Lösung : gelb
bas.Bleiäzetatlösung : braunorange
(wie Rutin)

In den Blüten von *Arnica montana* L. fanden wir neben dem Glykosid O (Vorkommen siehe Tabelle 15, S. 102) noch ein weiteres Quercetin-3-glykosid, welches die gleichen Fluoreszenzfarben wie O zeigte, jedoch in BEW einen anderen R_F-Wert aufwies (R_F/BEW = .48; /IAW = .635).

Glykosid P ist ein Isorhamnetinglykosid mit einer Glykosidbindung am C-3. Wir fanden es in den gelben Scheibenblüten von *Bellis perennis* L. und in den gelben Blüten von *Senecio jacobaea* L.

R_F-Werte

AAW .64 - .65
BEW .61

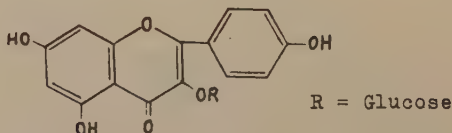
Fluoreszenzfarben im UV-Licht

unbehandelt : braun
Al₂(SO₄)₃-Lösung : gelb
bas.Bleiäzetatlösung : goldgelb

In den Scheibenblüten von *Bellis perennis* L. fanden wir noch ein weiteres Glykosid des gleichen Genins, welches dieselben Fluoreszenzfarben wie P aufwies, jedoch andere R_F-Werte hatte (R_F/BEW = .77).

Glykosid Q erwies sich identisch mit Kämpferol-3-glucosid.

Formel 9



Kämpferol-3-glucosid
(Glykosid Q)

<u>R_F-Werte</u>	<u>Fluoreszenzfarben im UV-Licht</u>
ÄAW .67	unbehandelt : braun
BEW .70	Al ₂ (SO ₄) ₃ -Lösung : gelb
IAW .725	bas.Bleiazetatlösung : gelb

c) Charakterisierung einiger Glykoside

Zur Sicherung unserer systematischen Untersuchungen auf Glykoside isolierten wir stichprobenartig die Glykoside C, D, F, M und N.

Die Eluate der einzelnen Glykosidzonen wurden hydrolysiert und die Aglykone - in einigen Fällen auch die Zucker - papierchromatographisch identifiziert.

Glykosid C aus den Scheibenblüten von *Matricaria chamomilla* L. und aus der Droge "Flores Cyani cum calycibus" ergab bei der Hydrolyse *Quercetin* und *Glucose*. Es stimmte papierchromatographisch mit *Quercimeritrin* überein.

Glykosid D aus dem Kraut von *Serratula coronata* L., aus dem Kraut von *Echinops Gmelini* Turcz., aus den Blütenköpfchen von *Matricaria inodora* L. und aus den Blättern von *Centaurea scabiosa* L. stimmte papierchromatographisch mit authentischem *Luteolin-7-glucosid* überein. Nach der Hydrolyse wiesen wir in allen Fällen *Luteolin*, bei der geruchlosen Kamille und bei der Skabiosenflockenblume auch *Glucose* nach.

Glykosid F reicherten wir aus den Blüten von *Centaurea scabiosa* L. und *C. cyanus* L., sowie aus den Blütenköpfchen von *Matricaria inodora* L. und *M. chamomilla* L. an. Nach der Hydrolyse fanden wir in allen Fällen *Apigenin*, bei den zwei genannten Kamillenarten auch *Glucose*.

Glykosid M aus dem Kraut von *Senecio sarracenus* Koch hydrolysierten wir zu *Quercetin*, *Glucose* und *Rhamnose*, Glykosid N aus demselben Material zu *Kämpferol*, *Glucose* und *Rhamnose*. Für beide Glykoside stellten

wir mit dem Zirkon-Zitronensäuretest eine Verglykosidierung in C-3-Position fest.

Nicht immer ließen sich die Glykoside papierchromatographisch mit Sicherheit identifizieren. Die Vielzahl der Substanzen, der wir bei unseren Untersuchungen begegneten, hatte zum Teil ihre Ursache in den mannigfachen Kombinationsmöglichkeiten einiger weniger Genine mit einigen Zuckern. Wenn wir unsere Untersuchungen nur auf die Aglykone beschränkten, so reduzierte sich diese Vielfalt auf einige wenige Flavontypen.

Wir setzten deshalb unsere systematischen Arbeiten in der Weise fort, daß wir aglykonhaltige Zubereitungen aus unserem Pflanzenmaterial papierchromatographisch auf Flavongenine untersuchten. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sollten unsere Befunde der Glykosiduntersuchungen - in Bezug auf die Genine - bestätigen, einen besseren Einblick in die Verteilung der Flavone innerhalb der untersuchten Arten ermöglichen und dort, wo wir zu keiner restlosen Klärung kommen konnten, Ansatzpunkte für neue Untersuchungen bieten.

3) Untersuchung der Flavongenine

Zur papierchromatographischen Untersuchung der Aglykone verwendeten wir teils ätherische Auszüge aus den wässerigen Rohextrakten, teils hydrolysierte Extraktfraktionen.

Wir chromatographierten in den Lösungsmitteln BEW (4+1+5) und IAW (1+5+5).

Entsprechend den Glykosiden fanden wir immer wiederkehrende Aglykone und solche, deren Auftreten auf wenige Arten beschränkt war.

Wir führen die Aglykone der Reihe nach mit steigendem R_f -Wert in IAW - zusammen mit den übrigen papierchromatographischen Daten - in Tabelle 1 (S. 21) auf und bezeichnen sie in dieser Folge mit den Buchstaben A bis M. Das Vorkommen der Genine geben wir in Tabelle 16 (siehe S. 102 ff) an, soweit wir sie häufiger antrafen.

T a b e l l e 1

Zusammenstellung der Aglykone, ihrer R_f -Werte in IAW und BEW sowie ihrer Fluoreszenzfarben im UV-Licht

Aglykone	R_f -Werte in		Fluoreszenzfarben im UV-Licht		
	IAW	BEW	unbehandelt	$Al_2(SO_4)_3$ -Lsg.	bas. Bleiazetat-lösung
M	.67	.855	dunkelbraun	braun	
L	.65	.91	braun	gelb	strahlend ocker
K	.49	.88	braun	gelb	gelb
I	.45	.83	braun	gelb	goldgelb
H	.34	.795	braun	gelb	ocker
G	.32	.685	braun	dunkel	dunkel, nach einiger Zeit blaugrün
F	.31	.85	gelb	gelbgrün	grünlichgelb
E	.30	.65	gelb	gelbgrün	hell orange
D	.245	.74	gelb	gelbgrün	goldgelb
C	.20	.675	gelb	gelbgrün	hell orange
B	.18	ca. .5 *)	erdbraun	erdbraun	braunpurpur, später gelb
A	.12- .13	ca. .3 -.4 *)	erdbraun	erdbraun	violett purpur

Aglykon A ist das Genin des auf Seite 7 erwähnten Glykosids A, dessen Isolierung aus den Blüten von *Buphthalmum salicifolium* L. wir auf Seite 37 beschreiben. Es handelt sich um ein Polyhydroxyflavon, vermutlich um *Gossypetin*.

Aglykon B stammt von dem auf Seite 8 genannten Glykosid B und dürfte sich - wie dort schon erwähnt - von A nur durch eine Hydroxy- oder Methoxygruppe unterscheiden.

*) Aglykon A und B geben in BEW keine definierten Flecken sondern lange Streifen; deshalb läßt sich der R_f -Wert nicht genau bestimmen.

Aglykon C ist identisch mit Quercetin. Der Häufigkeit nach stand es in unserem Untersuchungsmaterial an dritter Stelle.

Aglykon D stimmte mit dem von W. PROBST⁷⁾ aus *Herniaria glabra* L. gewonnenen *Isorhamnetin* überein.

Aglykon E isolierten wir aus den Blütenblättern von *Tagetes signatus* Bartl. und identifizierten es als *Patuletin*. Wir fanden es nur in den Blütenblättern von *Tagetes patulus* L. und in denen von *Tagetes signatus* Bartl.

Aglykon F war auf den Chromatogrammen identisch mit Kämpferol *).

Aglykon G zeigte keinen Unterschied gegenüber authentischem Scutellarein, welches R. SEMRAU⁸⁾ aus Scutellaria-Arten isoliert hatte. Wir wiesen das Aglykon G in den Blättern von Centaurea cyanus L., in den Blütenköpfchen und - in großer Menge - in den Blättern von Erigeron strigosus Mühlenbg. nach.

Aglykon H kam in unserem Untersuchungsmaterial am häufigsten vor. Es stimmte mit Luteolin überein. In drei Fällen konnten wir die Identität auch mit klassischen Methoden nachweisen, nämlich für das Aglykon H aus den Blüten und Blättern von *Matricaria discoidea* D. C. und aus dem Kraut von *Hieracium staticifolium* Vill. (siehe S. 40).

Aglykon I fanden wir nur in den weißen Strahlenblüten von *Chrysanthemum corymbosum* L. und in den gelben Blüten von *Taraxacum*

7) PROBST, W. Dissertation, München 1958

8) SEMRAU, R. Dissertation, München 1958

*) Über die Schwierigkeit, in gewissen Fällen von Isorhamnetin zu unterscheiden, berichteten wir bereits bei dem Glykosid E (siehe S. 10). In Tabelle 16, S. 102, bezeichnen wir die Gene, die wir nicht mit Sicherheit dem Kämpferol zuordnen können, mit einem + zwischen den Rubriken für Aglykon D und F.

officinalis Web. In Bezug auf die Konstitution konnten wir - auf Grund der Fluoreszenzfarben im UV-Licht - nur eine 5-Hydroxy-4-oxo-Konfiguration und die Abwesenheit einer ortho-Position freier Hydroxylgruppen im Seitenphenyl feststellen.

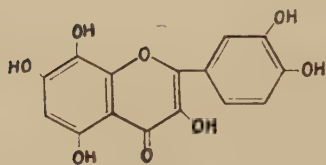
Aglykon K war in unserem Untersuchungsmaterial am zweithäufigsten vertreten und stimmte mit authentischem *Apigenin* in völlig überein. In acht Fällen konnten wir die Identität auch mit klassischen Methoden nachweisen, nämlich für das Aglykon K aus den weißen Strahlenblüten von *Anacyclus officinarum* Hn., *Bellis perennis* L., *Chrysanthemum leucanthemum* L., *Chr. maximum* Ram., *Chr. Parthenium* Bernh., *Chr. uliginosum* Pers., *Matricaria chamomilla* L. und *M. inodora* L. (siehe S. 41 u. 43).

Aglykon L ist uns - von der 5-Hydroxy-4-oxo-Konfiguration abgesehen - in seiner Konstitution unbekannt. Als Genin des Glykosids K fanden wir es in denselben Pflanzenteilen wie dieses (siehe S. 14).

Aglykon M ist ein *Trihydroxy-trimethoxy-flavon*, welches wir an Glucose gebunden in den Blättern von *Centaurea jacea* L. fanden (siehe S. 46).

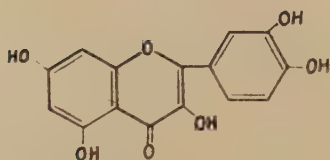
Im Kraut von *Cirsium oleraceum* Scop. trafen wir auf zwei weitere Genine, die in der Pflanze an Glucose und Rhamnose gebunden in beachtlicher Menge vorkommen (siehe S. 45). Dem papierchromatographischen Verhalten nach (z.B. sehr hohe R_F -Werte in BEW und IAW) scheint es sich hier um Oligooxyflavone bzw. um deren Methylether zu handeln.

Formel 10



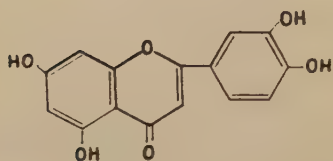
Gossypetin

Formel 11



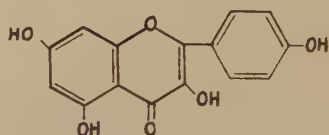
Quercetin

Formel 12



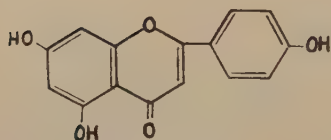
Luteolin

Formel 13



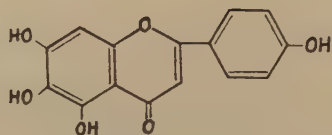
Kämpferol

Formel 14



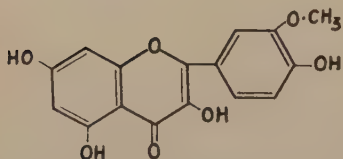
Apigenin

Formel 15



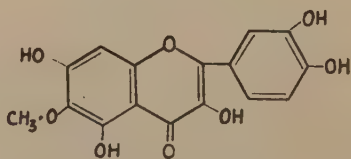
Scutellarein

Formel 16



Isorhamnetin

Formel 17



Patuletin

T e i l I I

Beiträge zur Strukturaufklärung von Flavonon

1) Zusammenhänge zwischen dem R_F -Wert in dem System Isopropanol-Ameisensäure-Wasser (2+5+5) und der Struktur

Es ist bekannt, daß in zweiphasigen, vorwiegend organischen Lösungsmittelsystemen gewisse gesetzmäßige Beziehungen zwischen dem R_F -Wert und der Konstitution der Flavonoide bestehen⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾: Der R_F -Wert ist der Anzahl der Hydroxygruppen umgekehrt proportional; die Aglykone laufen in der Regel weiter als ihre Glykoside.

Bei dem einphasigen Lösungsmittelsystem Isopropanol-Ameisensäure-Wasser (2+5+5), welches L. HÖRHAMMER und Mitarbeiter¹²⁾ an unserem Institut zur Chromatographie von Flavonogeninen entwickelten und das wir bei vorliegender Arbeit erstmalig mit Erfolg auch zur Trennung gewisser Heteroside verwendeten, liegen die Verhältnisse etwas anders.

Da hydrophobere Geninge in diesem überwiegend wässrigen System größere R_F -Werte aufweisen als hydrophilere und da ferner bei zu hohen Konzentrationen keine R_F -Depression, sondern - unter Ausbildung langer Schwänze - eine R_F -Zunahme resultiert, folgern wir, daß bei der Chromatographie in IAW weniger Verteilungs- als vielmehr Adsorptionsvorgänge statthaben. Man kann dabei an die Ausbildung von "Wasserstoffbrücken" zwischen den phenolischen Hydroxygruppen der Flavonoide und den Hydroxygruppen der Papierzellulose denken.

-
- | | |
|---|---|
| 9) BATE-SMITH, E. C.
WESTALL, R. G. | Biochim.biophysica Acta (Amsterdam)
4, 427 (1950) |
| 10) PARIS, R. | Bull.Soc.Chim.biol. 34, 767 (1952) |
| 11) SIMPSON, T. H.
GARDEN, L. | J.chem.Soc.(London) 4638 (1952); zit.
wie 9) und 10) in LINSKENS, H. F. "Pa-
pierchromatographie in der Botanik", S.
213, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955 |
| 12) HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GÖTZ, H. | Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges.
291/62, 44 (1958) |

Auch für das System IAW gilt die Regel, daß der R_F -Wert der Flavongenine umgekehrt proportional der Anzahl der Hydroxygruppen ist. Wird eine Hydroxygruppe methyliert, so steigt der R_F -Wert ebenfalls an, aber nicht in dem Maß, wie es bei deren Verlust der Fall ist.

Die Ursache für diese Erscheinungen dürfte hier jedoch eine stärkere Adsorption der Polyhydroxyflavone gegenüber den Oligohydroxyflavonen an das Papier sein. Die Glykoside laufen deshalb weiter als die zugehörigen Genine, weil eine phenolische Hydroxygruppe als "Haftpunkt" ausfällt, ferner weil die gute Wasserlöslichkeit der Zuckerkomponenten die adsorptiven Kräfte überkompensiert.

Die R_F -Werte gleicher Glykosidtypen - z. B. C-7-Glucoside - verhalten sich annähernd wie die R_F -Werte der entsprechenden Aglykone.

G l y k o s i d	R_F -Wert	Verhältn.	G e n i n	R_F -Wert	Verhältn.
Apigenin-7-glucosid	.595	1,37	Apigenin	.49	1,44
Luteolin-7-glucosid	.435	1,00	Luteolin	.34	1,00
Quercetin-7-glucosid	.320	0,74	Quercetin	.20	0,59

Quercetin-3-glucosid besitzt einen größeren R_F -Wert (.64) als Quercetin-7-glucosid (.32). Dem C-3-OH scheint also eine stärkere "Bindungskraft" zuzukommen als dem C-7-OH.

Quercetin-3-glucosid (R_F = .64) läuft aber weiter als Luteolin-7-glucosid (R_F = .435), obwohl es um eine OH-Gruppe mehr aufweist. Der Zucker in C-3-Position scheint also die übrigen Hydroxyle am Flavongenin in ihrer "Bindungskraft" erheblich zu schwächen. Dies dürfte der Grund dafür sein, daß sich die R_F -Werte der C-3-Glykoside in IAW nur wenig voneinander unterscheiden.

Der R_F -Wert von Quercetin-7-glucosid (.32) ist kleiner als der von Quercetin-4'-glucosid (.39). Die Adsorption am C-7-

Hydroxyl ist also schwächer als die an der ortho-Dihydroxygruppierung im Seitenphenyl.

2) Der Sprühtest mit basischem Bleiazetat als Reagenz auf gewisse Substitutionsverhältnisse im Seitenphenyl

Die Farben von Flavon-Bleiverbindungen wurden öfters schon beschrieben³⁾¹³⁾. Die Abhängigkeit derselben von der Struktur der Substanzen fanden wir aber nicht oder nicht befriedigend¹³⁾ erklärt.

Wir untersuchten deshalb die Fluoreszenzfarben der Bleiverbindungen vieler Flavone, denen eine 5,7-Dihydroxysubstitution gemeinsam war und die in C-6 und C-8 kein freies Hydroxyl hatten. Dabei stellten wir fest, daß Flavone mit einer o r t h o - G r u p p i e r u n g f r e i e r Hydroxyle im Seitenphenyl in allen untersuchten Fällen nach dem Besprühen mit basischer Bleiazetatlösung im UV-Licht orange fluoreszierten. Eine freie oder blockierte Hydroxygruppe in C-3 beeinflusste dabei den Farbton zusätzlich, so daß dieser von einem hellen Ocker (Luteolin) über Braunorange (Rutin) bis Orangerot (Myricetin) variieren konnte.

3) GEISSMAN, T. A.

in K. PAECH u. M. V. TRACEY, "Moderne Methoden der Pflanzenanalyse", Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S. 468

13) HÄNSEL, R.

in H. F. LINSKENS, "Papierchromatographie in der Botanik", Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955, S. 207-209

T a b e l l e 2

Fl a v o n	Substitution in C-3	Substitution im Seitenphenyl	Farbe im UV mit bas. Bleiazetat
Luteolin	-	-3'-OH;-4'-OH;	ocker
Chaerophyllin	-	-3'-OH;-4'-OH;	ocker
Orientin	-	-3'-OH;-4'-OH;	ocker
Quercetin	-OH	-3'-OH;-4'-OH;	hellorange
Quercimeritrin	-OH	-3'-OH;-4'-OH;	hellorange
Rhamnetin	-OH	-3'-OH;-4'-OH;	hellorange
Patuletin	-OH	-3'-OH;-4'-OH;	hellorange
Patulitrin	-OH	-3'-OH;-4'-OH;	hellorange
Isoquercitrin	-O-Glucose	-3'-OH;-4'-OH;	braunorange
Hyperosid	-O-Galactose	-3'-OH;-4'-OH;	braunorange
Quercitrin	-O-Rhamnose	-3'-OH;-4'-OH;	braunorange
Rutin	-O-Gluc.-Rham.	-3'-OH;-4'-OH;	braunorange
Myricetin	-OH	-3'-OH;-4'-OH;-5'-OH;	orangeröt

Flavone mit e i n e r freien Hydroxygruppe im Seitenphenyl zeigten nach dem Behandeln mit basischem Bleiazetat unter der Analysenquarzlampe eine mehr oder weniger starke gelbe Farbe. Dabei war es gleichgültig, ob überhaupt nur eine Hydroxygruppe vorhanden war, oder ob eine von zwei orthoständigen Hydroxygruppen durch eine Äther- oder Glykosidbindung blockiert war.

T a b e l l e 3

Flavon	Substitution im Seitenphenyl	Farbe im UV mit bas. Bleiazetat
Apigenin	-4'-OH	grüngelb
Apigenin-7-glucosid	-4'-OH	grüngelb
Apiin	-4'-OH	grüngelb
Vitexin	-4'-OH	grüngelb
Kämpferol	-4'-OH	grüngelb
Kämpferol-3-glucosid	-4'-OH	gelb
Kämpferol-3-rhamnoglucosid	-4'-OH	gelb
Rhamnazin	-3'-OCH ₃ ; -4'-OH	gelb
Isorhamnetin	-3'-OCH ₃ ; -4'-OH	gelb
Isorhamnetin-3-rhamno-glucosid	-3'-OCH ₃ ; -4'-OH	gelb
Spiraeosid	-3'-OH; -4'-glucose	gelb

Somit besteht also die Möglichkeit, bei Flavonen ohne ortho-Dihydroxygruppierung im Kern die An- oder Abwesenheit einer ortho-Position freier Hydroxygruppen im Seitenphenyl zu erkennen, also etwa zwischen Rhamnetin und Isorhamnetin zu unterscheiden.

3) Zur Infrarotspektroskopie einiger Kompositenflavone

L. HÖRHAMMER und Mitarbeiter¹⁴⁾ untersuchten bei einer Reihe von Flavonen die Zusammenhänge zwischen der Konstitution und der Absorption im Infrarot. Sie fanden, daß eine Charakterisierung durch die jeweilige Lage der C=O Banden und durch Banden im Wellenbereich von 680-860 cm⁻¹ - hervorgerufen durch gleichphasige γ -Schwingungen der restlichen Wasserstoffatome am substituierten Seitenphenyl - möglich ist. Die Glykosidnatur oder die Anwesenheit einer hydroxylhaltigen Seitenkette äußert sich durch eine starke Absorption im Bereich von 1000-1100 cm⁻¹.

-
- 14) HÖRHAMMER, L. Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges.
WAGNER, H. 291/63, 126 (1958)
GLOGGENGIESSER, F.

Bei allen von uns isolierten und IR-spektroskopierten Substanzen fanden wir eine Bande im Absorptionsbereich der C a r - b o n y l g r u p p e .

T a b e l l e 4

Flavon	Wellenzahl (cm^{-1})
Polyhydroxyflavonglucosid aus Buphthalmum salicifolium L.	1667
Quercetin-7-glucosid	1661
Luteolin-7-glucosid	1663
Apigenin-7-glucosid	1665
Patuletin	1656
Trimethoxy-trihydroxyflavonglucosid	1663

Desgleichen sahen wir bei den von uns isolierten und untersuchten G l y k o s i d e n einen starken - für die Anwesenheit einer Zuckerkomponente charakteristischen - Kurveneinbruch im Wellenzahlenbereich 1000 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} (siehe Abb. 3-10), der bei dem Flavongenin Patuletin fehlte (siehe Abb. 11, S. 36).

Für den Einfluß der Substitutionsverhältnisse im Seitenphenyl auf das Spektrum im Bereich 680 cm^{-1} bis 860 cm^{-1} beobachteten wir bei unseren Untersuchungen folgendes:

Apigenin-7-glucosid - ein im Seitenphenyl nur in C-4' substituiertes Flavon - zeigte nur e i n e stark ausgeprägte Bande (bei 837 cm^{-1}), die L. HÖRHAMMER und Mitarbeiter¹⁴⁾ bei allen von ihnen untersuchten, im Seitenphenyl in C-4' monosubstituierten Flavonen fanden.

14) HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GLOGGENGIESSER, F.

Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz.
Ges. 291/63, 126 (1958)

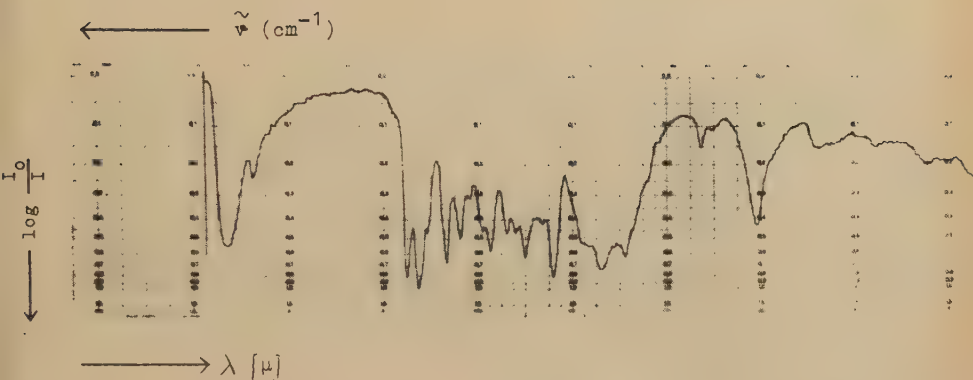


Abb. 3 IR-Spektrum von Apigenin-7-glucosid aus *Matricaria chamomilla* L.
Konz. 1197γ/300 mg KBr

Bei Luteolin-7-glucosid - einem im Seitenphenyl in 3',4'-Position disubstituierten Flavon - sahen wir mehrere Banden im Bereich 680 cm^{-1} bis 860 cm^{-1} . Nach L. HÖRHAMMER und Mitarbeitern¹⁴⁾ kommt diese Eigenschaft einem im Seitenphenyl mehrfach substituierten Flavon zu.

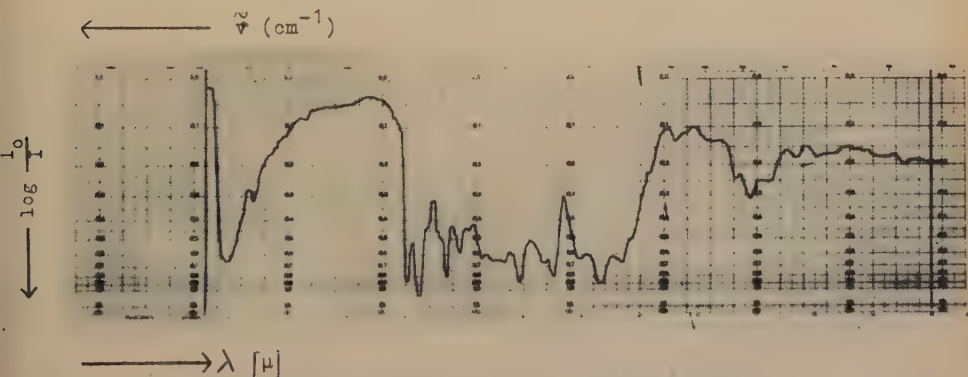


Abb. 4 IR-Spektrum von Luteolin-7-glucosid aus *Matricaria discoidea* D.C. (Blüten); Konz. 1273γ/300 mg KBr

14) HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GLOGGENGIESSER, F.

Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.
Ges. 291/63, 126 (1958)

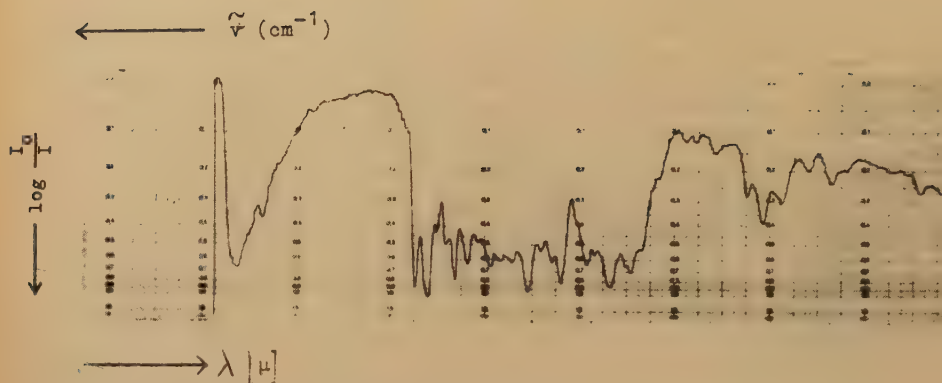


Abb. 5 IR-Spektrum von Luteolin-7-glucosid
aus *Digitalis purpurea* (Blätter)
Konz. 1240γ/300 mg KBr

Die e i n e , sehr kräftige Bande bei 841 cm^{-1} , die z w e i starke Begleitbanden bei 860 cm^{-1} und 821 cm^{-1} aufwies, stimmte in ihrer Lage ungefähr mit der, für eine C-4'-Substitution typischen Absorption überein.

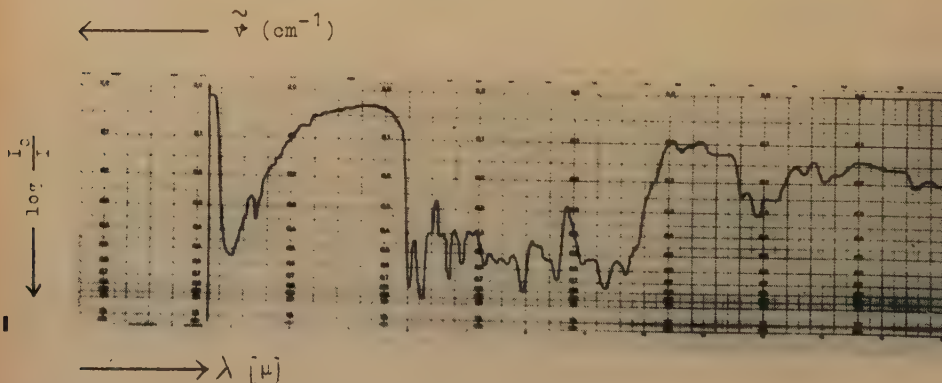


Abb. 6 IR-Spektrum von Luteolin-7-glucosid
aus *Matricaria discoidea* D.C. (Kraut)
Konz. 1227γ/300 mg KBr

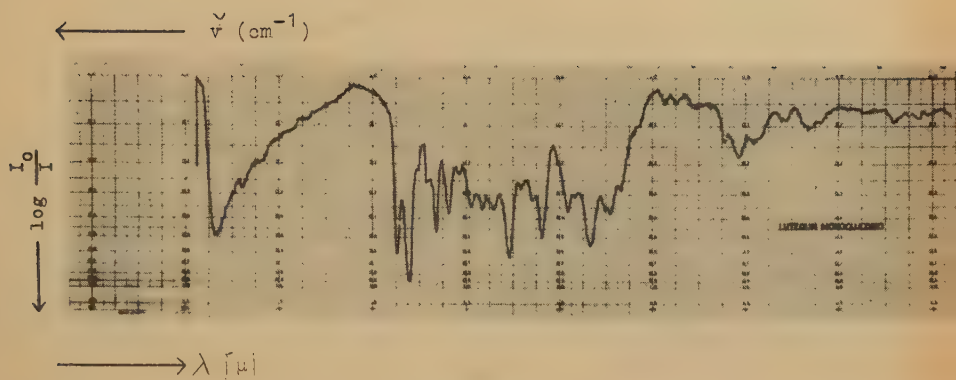


Abb. 7 IR-Spektrum von Luteolin-7-glucosid
aus *Hieracium staticifolium* Vill.
Konz. 531 γ /300 mg KBr

Die gleiche Erscheinung - nur etwas verzerrt und in den
längerwelligen Bereich verschoben - fanden wir bei Polyhydroxy-
flavonen mit 3',4'-Disubstitution, wie z.B. beim Quercimeritrin.

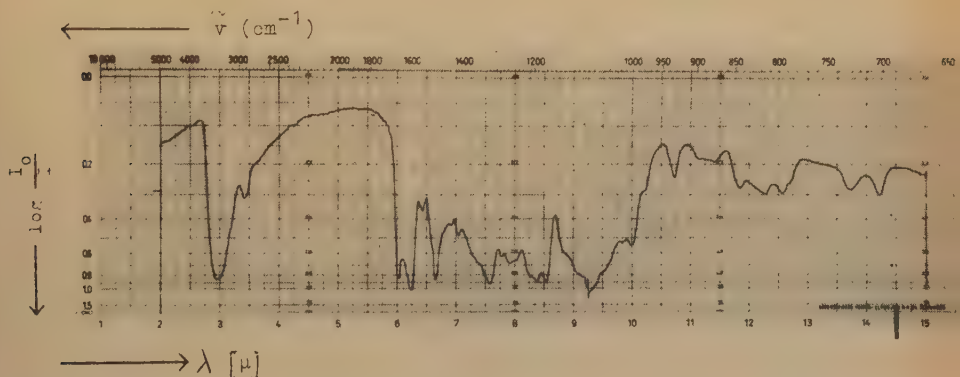


Abb. 8 IR-Spektrum von Quercimeritrin
aus *Centaurea cyanus* L.

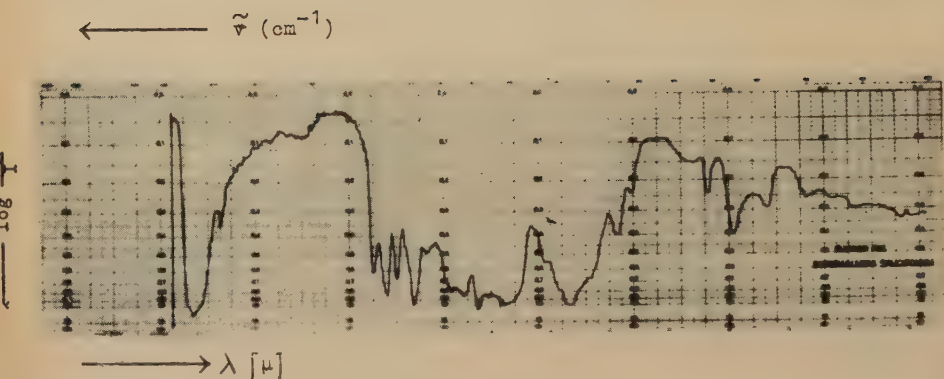


Abb. 9 IR-Spektrum eines Polyhydroxyflavonmonoglucosids aus *Buphthalmum salicifolium* L.
Konz. 1260γ/300 mg KBr

Bei Methylprodukten von Polyhydroxyflavonen, wie z.B. bei dem isolierten Glucosid aus *Centaurea jacea* L. und beim Patuletin (siehe Abb. 11, S. 36), die ebenfalls eine 3',4'-Disubstitution im Seitenphenyl aufwiesen, fanden wir keine kräftigen Begleitbanden der einen, stark ausgeprägten und nach rechts verschobenen Hauptbande. Das Spektrum ähnelte also hier dem eines in C-4'-Stellung monosubstituierten Flavons.

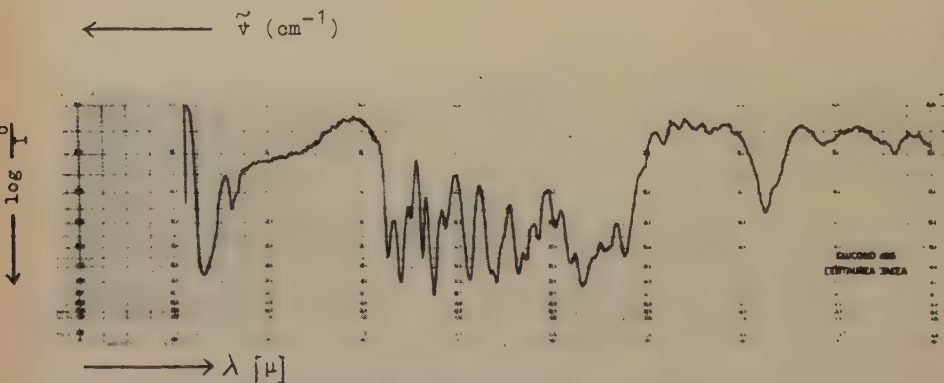


Abb. 10 IR-Spektrum eines Trimethoxy-trihydroxyflavonmonoglucosids aus *Centaurea jacea* L.
Konz. 990γ/300 mg KBr

Die CH-Valenzschwingungen der Methoxygruppe dürften hier die gleichphasigen γ -Schwingungen der Wasserstoffatome am Seitenphenyl überlagern.

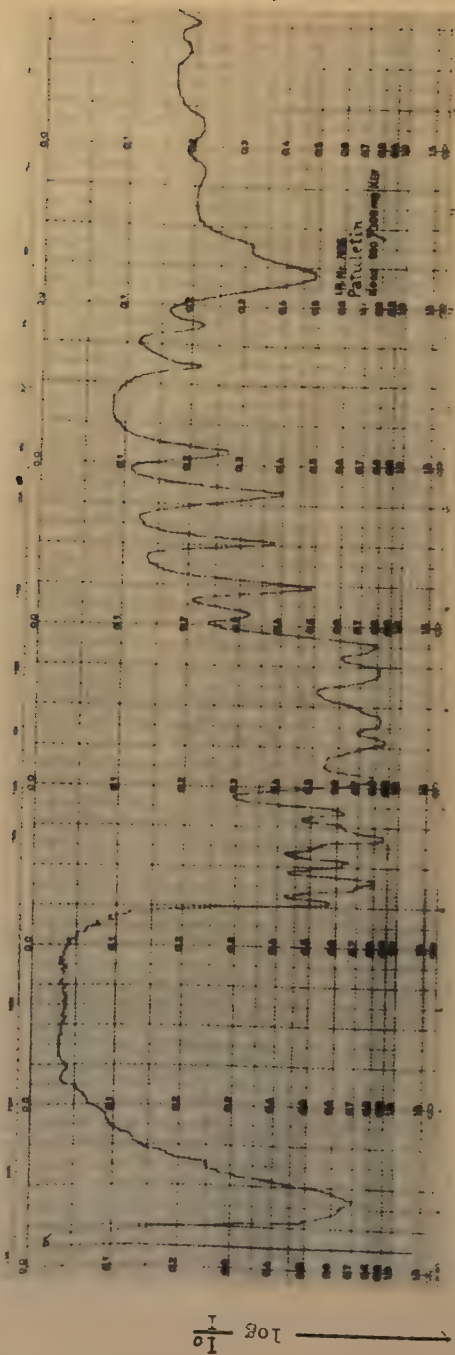
Die nach L. HÖRHAMMER und Mitarbeitern¹⁴⁾ für Methoxygruppen charakteristischen Absorptionen im Bereich 2800 cm^{-1} - 2950 cm^{-1} konnten wir nicht finden.

Vergleicht man die aufgeführten IR-Spektren der Flavone mit den IR-Spektren der analog gebauten Flavonole, die noch in C-3-Stellung eine zusätzliche OH-Gruppe enthalten, beispielsweise mit Kämpferol, so sieht man, daß hier eine andere Absorption im Bereich der γ -Schwingungen auftritt. Diese Veränderung ist wahrscheinlich auf den sterischen Einfluß der C-3-OH-Gruppe zurückzuführen und zeigt, daß die erkannten Gesetzmäßigkeiten nur für Flavonderivate im engeren Sinn gelten.

14) HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GLOGGENGIESSER, F.

Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.
291/63, 126 (1958)

$(l_{cm}) \rightarrow$



$\lambda \rightarrow$

Abb. 11 IR-Spektrum von Patuletin
aus *Tagetes signatus* Bartl.

T e i l I I I

Isolierung und Identifizierung einer Reihe von Kompositenflavonen

Rein papierchromatographische Untersuchungen und Charakterisierungen konnten uns nicht zufriedenstellen. Deshalb und wegen des Mangels an einschlägigen Testsubstanzen erweiterten wir die Arbeit durch eine Reihe von Isolierungsversuchen.

Da die sehr zweckmäßigen Trennungsmethoden auf Säulen wegen des Umfangs unserer Arbeit schon rein zeitlich nicht in Frage kamen, versuchten wir durch direkte Kristallisation aus den geeignetsten Extraktfraktionen Reinsubstanzen zu erhalten. Wir wählten deshalb jene Pflanzenteile aus, in denen der jeweils gesuchte Stoff am reinsten und in der größten Konzentration vorlag.

1) Ein Polyhydroxyflavon-monoglucosid aus den Blütenblättern von Buphthalmum salicifolium L.

Die isolierte Substanz hatte in Butanol-Eisessig-Wasser einen R_f -Wert von .15 und fluoreszierte auf dem Papier im UV-Licht unbehandelt und nach dem Besprühen mit Aluminiumsulfatlösung dunkel olivfarben, sowie mit basischer Bleiazetatlösung violett purpurn. Sie war somit identisch mit der Hauptsubstanz auf den Extraktchromatogrammen der Buphthalmumblüten und mit dem auf Seite 7 aufgeführten Glykosid A.

Die Reduktionsprobe, das IR- und das UV-Spektrum sprachen für die Flavonnatur der Substanz, die keine Methoxygruppen enthielt und deren CH-Werte mit den von T. A. GEISSMAN und C. STEELINK¹⁵⁾ für Gossypitrin angegebenen Zahlen übereinstimmten.

Nach quantitativer Einwaage wurde das Glykosid hydrolysiert und der Zucker papierchromatographisch und über sein Osazon als Glucose identifiziert. Der gefundene Agluconanteil paßte für ein Hexahydroxyflavon-monoglucosid.

15) GEISSMAN, T. A.
STEELINK, C.

J.org.Chemistry 22, 946 (1957)

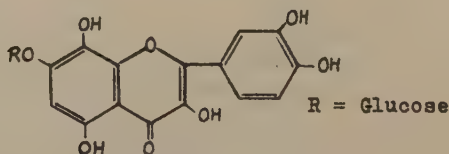
Das Aglucon stimmte in seinem Schmelzpunkt (309-310°C) mit Gossypetin überein. Der Azetylgruppenanteil und die Werte der Elementaranalyse des Agluconazetats (Smp. 214-215°C) paßten für das Hexaazetat eines Hexahydroxyflavons von der Formel $C_{27}H_{22}O_{14}$.

Nach Abschluß unserer Untersuchungen wurde uns die Arbeit von T. A. GEISSMAN und C. STEELINK¹⁵⁾ zugänglich, in der die Isolierung von Gossypitrin aus den Blütenblättern von Chrysanthemum segetum beschrieben wird. Nachdem unsere Substanz papierchromatographisch mit dem Hauptglykosid der Blüten dieser Pflanze übereinstimmte, ist wahrscheinlich, daß es sich bei unserem Glucosid um die von T. A. GEISSMAN und C. STEELINK als Gossypitrin deklarierte Substanz handelt. Unterschiede bestehen nur hinsichtlich der Schmelzpunkte des Glucosids und des Agluconazetats, sowie der UV-Absorptionsmaxima:

Smp.Glucosid	Smp.Agluconazetat	UV-Maxima Glucosid
Gossypitrin ^{*)} : 237 - 241°C ^{**)} gefunden : 226 - 229°C	226 - 228°C 214 - 215°C	388; 278; 262 mμ 363; 262; 243 mμ

Ergebnis: Die aus den Blüten von Buphthalmum salicifolium isolierte Substanz erwies sich nach den bisherigen Untersuchungsergebnissen als das Monoglucosid eines Hexahydroxyflavons. Mit großer Wahrscheinlichkeit handelt es sich um Gossypitrin.

Formel 18



Gossypitrin

15) GEISSMAN, T. A. J.org.Chemistry 22, 946 (1957)
STEELINK, C.

*) Nach T. A. GEISSMAN und C. STEELINK

***) Für den Smp. von Gossypitrin findet man in der Literatur auch niedrigere Werte, z.B. 200-202°C (nach G. KLEIN, Handbuch der Pflanzenanalyse II, Bd.III, S. 878, Wien 1932)

2) Isolierung von Quercimeritrin aus den
Blättern von Centaurea cyanus L.

Die isolierte Substanz zeigte in Butanol-Eisessig-Wasser einen R_f -Wert von .31 und fluoreszierte auf dem Papier im UV-Licht gelb, nach dem Besprühen mit $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung gelbgrün und mit basischer Bleiazetatlösung hellorange, wie freies Quercetin. Sie war somit identisch mit dem auf Seite 8 angegebenen Glykosid C, welches wir in vielen Kompositen antrafen.

Das aus wässrigem Methanol erhaltene, gelbe Kristallisat schmolz bei $245-247^\circ C$ und stimmte hierin ebenso wie in den UV - Absorptionsmaxima mit Quercimeritrin überein. Nach der Hydrolyse wiesen wir als Spaltprodukte papierchromatographisch Glucose und durch den Schmelzpunkt ($308^\circ C$), den Schmelzpunkt des Azetats ($191-193^\circ C$), sowie UV-spektrophotometrisch Quercetin nach. Das quantitative Hydrolysenergebnis sprach für ein Quercetin-mono-glucosid.

Die Stellung der Glucose in C-7-Position erkannten wir aus der Übereinstimmung der UV-Absorptionsmaxima von Glucosid und Aglucon.

T. TASAKI¹⁶⁾, S. HATTORI¹⁷⁾, L. MARCHLEWSKI und B. SKARZYNSKI¹⁸⁾, sowie T. A. GEISSMAN¹⁹⁾ fanden bei verschiedenen Apigenin-7-glykosiden eine Übereinstimmung der UV-Absorptionsmaxima mit jenen des Apigenins, ebenso wie bei Acaciin und dem zugehörigen Aglykon. L. HÖRHAMMER und Mitarbeiter¹⁴⁾ beschrieben diese Beobachtung für Luteolin-7-glucosid und Luteolin.

Überdies zeigte der Sprühtest mit basischem Bleiazetat eine freie 3',4'-ortho-Dihydroxygruppierung und der Zirkon-Zitronensäuretest eine freie Hydroxygruppe in C-3-Stellung im Glucosid.

- | | |
|--|---|
| 14) HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GLOGGENIESSER, F. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.
<u>291/63</u> , 126 (1958) |
| 16) TASAKI, T. | J. Tokyo Chem. Soc. <u>47</u> , 299 (1926) |
| 17) HATTORI, S. | Acta phytochim. (Tokyo) <u>4</u> , 63 (1928) |
| 18) MARCHLEWSKI, L.
SKARZYNSKI, B. | Biochem. Z. <u>297</u> , 56 (1938) |
| 19) GEISSMAN, T. A. | in K. PAECH u. M. V. TRACEY, "Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, III. S. 450, Berlin-Göttl.-Heidelbg. 1955
zit. wie 16) 17) 18) nach F. GLOGGEN-
GIESSER, Dissertation, München 1957 |

3) Isolierung von Luteolin-7-glucosid aus den Blüten und Blättern von Matricaria discoidea D. C. und aus dem Kraut von Hieracium staticifolium Vill.

Die drei isolierten Substanzen hatten in Butanol-Eisessig-Wasser mit .405 den gleichen R_F -Wert. Sie fluoreszierten auf dem Papier im UV-Licht braun, nach dem Besprühen mit $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung gelb und mit basischer Bleiazetatlösung ocker. Somit waren sie identisch mit der Hauptsubstanz auf den Extraktchromatogrammen der erwähnten Pflanzenteile und mit dem Glykosid D unserer systematischen Untersuchungen (siehe S. 9).

Die aus wässrigem Methanol umkristallisierten Substanzen schmolzen - etwas unscharf - bei $254-257^\circ C$ (Matricaria) bzw. $254-256^\circ C$ (Hieracium). Sie stimmten hierin weitestgehend mit dem von H. NAKAMURA und Mitarbeitern²⁰⁾ aus den Blättern von Digitalis purpurea isolierten "Digitoflavin" *) - einem Luteolin-glucosid - überein, mit dem sie papierchromatographisch und IR-spektrophotometrisch völlig identisch waren.

Die Elementaranalyse paßte in allen drei Fällen für ein Luteolin-monoglucosid von der Formel $C_{21}H_{20}O_{11}$. Die UV-Absorptionsmaxima stimmten mit den in der Literatur für Luteolin-7-glucosid angegebenen Werten überein.

Nach der Säurehydrolyse identifizierten wir bei allen drei Substanzen die Zuckerkomponente papierchromatographisch als Glucose. Bei den Isolierungen aus dem Kraut von Matricaria discoidea D. C. (II) und Hieracium staticifolium Vill. (III) wiesen wir diese Übereinstimmung auch über das Osazon nach.

Die aus wässrigem Methanol umkristallisierten Aglucosone stimmten papierchromatographisch, im Schmelzpunkt ($327-328^\circ C$ bzw. $328-330^\circ C$), im Schmelzpunkt des Azetats ($222-225^\circ C$)

20) NAKAMURA, H. J. pharmac. Soc. Japan 56, 107 (1936)
OHTA, T.
HUKUTI, G.

*) Wir danken Frh. Dr. L. ENDRES für die Überlassung der nach-isolierten Substanz.

für II und III) und UV-spektrophotometrisch (für III) mit Luteolin überein.

Die quantitative Auswertung der Hydrolyse sprach in jedem Fall für ein Luteolin-mono-glucosid.

Die Stellung der Zuckerkomponenten in C-7-Position erkannten wir auf Grund der Übereinstimmung der Glucoside mit freiem Luteolin in den UV-Maxima und durch die Reaktion mit Di-o-Anisidin nach R. NEU²¹⁾²²⁾. Außerdem wiesen wir jeweils mit dem Zirkon-Zitronensäuretest eine freie Hydroxygruppe in C-5- und nach L. HÖRHAMMER und K. H. MÜLLER²³⁾ durch Alkalisierung der reduzierten Glucoside eine freie Hydroxygruppe in C-4'-Position nach. Die Ockerfarbe der Bleiverbindungen im UV-Licht sprach für eine ortho-Stellung freier Hydroxygruppen im Seitenphenyl, die wir - für das Glucosid aus Hieracium - auch durch die Verschiebung der UV-Absorptionsmaxima im Borsäure-Natriumazetat-Milieu nach L. JURD²⁴⁾ beweisen konnten.

4) Isolierung von Apigenin-7-glucosid aus den weißen Strahlenblüten von Chrysanthemum uliginosum Pers., Matricaria inodora L. und Matricaria chamomilla L.*)

Die drei isolierten Substanzen hatten in Butanol-Eisessig-Wasser einen R_f -Wert von .59, fluoreszierten auf dem Papier im UV-Licht rotbraun, nach dem Besprühen mit $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung gelb und mit basischer Bleiazetatlösung gelbgrün. Sie waren somit identisch mit dem Hauptglykosid auf den Extraktchromatogrammen

*) 1914 fanden F. B. POWER und J. H. BROWNING²⁵⁾ in den Blütenköpfchen von Matricaria chamomilla L. ein Apigeninglykosid, welches von W. LANG und K. SCHWANDT²⁶⁾ als Apigenin-7-glucosid identifiziert wurde, bevor wir unsere diesbezüglichen Arbeiten abschließen konnten.

- | | |
|-------------------------------------|---|
| 21) NEU, R. | Z.analyt.Chem. 151, 321 (1956) |
| 22) NEU, R. | Mikrochim.Acta 196 (1957) |
| 23) HÖRHAMMER, L.
MÜLLER, K. H. | Arch.Pharmaz.Ber.dtsch.pharmaz.Ges.
287/59, 376 (1954) |
| 24) JURD, L. | Arch.Biochem.Biophysics 63, 376 (1956) |
| 25) POWER, F. B.
BROWNING, J. H. | J.chem.Soc.(London) 105, 2280 (1914) |
| 26) LANG, W.
SCHWANDT, K. | Dtsch.Apotheker-Ztg. 97, 149 (1957) |

der erwähnten Pflanzenteile und mit dem Glykosid F unserer systematischen Arbeiten, welches wir in nahezu allen untersuchten weißen Kompositenblüten nachwiesen (siehe S. 11).

Der Schmelzpunkt des Rohkristallisats betrug bei *Chrysanthemum uliginosum* Pers. (I) 228-230° C, bei *Matricaria inodora* L. (II) und bei *Matricaria chamomilla* L. (III) jeweils 194-196° C.

Da wir bei Umkristallisationsversuchen keine kristallinen, sondern nur gallertige, amorphe Substanzen erhielten und deshalb keine weitere Reinigung mehr erzielen konnten, messen wir den genannten Schmelzpunkten zur Identifizierung wenig Bedeutung bei. (Für Apigenin-7-glucosid werden in der Literatur Schmelzpunkte von 178° C 27), 219-220° C 28) und 240-242° C 26) - also voneinander ziemlich abweichende Werte - angegeben.)

Die Elementaranalyse von I und III paßte für ein Apigenin-monoglucosid von der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$. Die UV-Absorptionsmaxima stimmten bei allen drei Substanzen mit den in der Literatur für Apigenin-7-glucosid angegebenen Werten überein.

Nach der Säurehydrolyse identifizierten wir bei allen drei Isolierungen die Zuckerkomponente papierchromatographisch, bei II und III auch über das Phenylsazon als Glucose.

Die Aglucone stimmten papierchromatographisch, im Schmelzpunkt (347-349° C) und im Schmelzpunkt der Azetate (181-184° C) mit Apigenin überein.

Die quantitative Auswertung der Hydrolyse sprach in jedem Fall für ein Apigenin-monoglucosid.

Die Stellung der Zuckerkomponenten in C-7-Position erkannten wir aus der Übereinstimmung der UV-Maxima der Glucoside mit denen des freien Apigenins und durch die Reaktion mit Echtblausalz B.

-
- | | |
|------------------------------|---|
| 26) LANG, W.
SCHWANDT, K. | Dtsch.Apotheker-Ztg. <u>97</u> , 149 (1957) |
| 27) NAKAOKI, T. | zit. nach R. PARIS, L. BEAUQUESNE,
Ann.pharmac.franc. <u>8</u> , 65, 148, 228,
322 (1950) |
| 28) WADA, M.
HATTORI, T. | Misc.Repts.Research Inst.Nat.Resources
Nr. 32, 67-70 (1953) |

Ferner bewiesen wir durch den Zirkon-Zitronensäuretest und durch die Reaktion mit Eisenchlorid nach L. H. BRIGGS und R. H. LOCKER²⁹⁾ eine freie Hydroxygruppe in C-5-, durch die Alkalisierung der Reduktionsprodukte eine freie Hydroxygruppe in C-4'-Stellung.

5) Isolierung von Apigenin-7-glykosiden aus den weißen Strahlenblüten von Chrysanthemum leucanthemum L.^{*)}, Chrysanthemum maximum Ram., Chrysanthemum Parthenium Bernh., Bellis perennis L. und Anacyclus officinarum Hn.

Die isolierten Substanzen aus Chrysanthemum leucanthemum L. (I; Smp. 229° C (Zers.)), Chrysanthemum maximum Ram. (II), Chrysanthemum Parthenium Bernh. (III; Smp. 220° C) und Bellis perennis L. (IV; Smp. 222° C (Zers.)) zeigten auf den Chromatogrammen - vor und nach dem Behandeln mit den üblichen Sprühreagenzien - im UV-Licht die gleichen Fluoreszenzfarben wie Apigenin-7-glucosid, mit dem sie auch in Bezug auf die R_f -Werte in AAW und IAW übereinstimmten. Mit Ausnahme von III zeigte aber ihr R_f -Wert in Butanol-Eisessig-Wasser Abweichungen, wie wir sie bei der systematischen Untersuchung auf Apigenin-7-glucosid öfters beobachtet hatten (siehe S. 12).

Wie aus der Größe der R_f -Werte zu schließen war, handelte es sich bei den vier genannten Substanzen um Monoglykoside, wie wir für III durch die quantitative Hydrolyse beweisen konnten.

Bei der Substanz aus Anacyclus officinarum Hn. (V; Smp. 203-205° C (Zers.)) handelte es sich mindestens um ein Diglykosid. Das Ergebnis der quantitativen Hydrolyse lag zwischen den Werten, die sich für ein A p i g e n i n d i - bzw. für ein A p i g e n i n t r i g l u c o s i d errechneten.

*) Das Vorkommen von Apigenin- bzw. -glykosiden in Feldmargareten wurde 1935 von G. JACINI³¹⁾ und - auf Grund papierchromatographischer Untersuchungen - 1956 von K. ROLLER³²⁾ erwähnt.

29) BRIGGS, L. H. J. chem. Soc. (London) 3131 (1951)
LOCKER, R. H.

31) JACINI, G. Helv. chim. Acta 18, 276 (1935)

32) ROLLER, K. Z. Bot. 44, 493 (1956)

Die Zuckerkomponenten konnten wir in keinem Fall mit Sicherheit identifizieren. (Die Annahme, daß es sich hier um Apiose und Glucose - bei den Glykosiden also um Apiin - handelte³⁰⁾, konnte nicht bewiesen werden.)

Die Geneine aller fünf Glykoside stimmten papierchromatographisch, im Schmelzpunkt und im Schmelzpunkt des Azetats mit Apigenin überein.

Die Stellung der Zuckerkomponenten in C-7-Position bei allen fünf Glykosiden erkannten wir durch dieselben Experimente wie bei Apigenin-7-glucosid (siehe S. 42-43).

Untersuchung der weißen Blüten der Papilionacee Robinia Pseudacacia L. und Nachisolierung von Robinin

Weißer Blumenblätter waren öfter schon Gegenstand systematischer Untersuchungen auf Flavone^{32,33)}. Da uns eine größere Menge weißer Robinienblüten zur Verfügung stand, prüften wir nach, ob auch hier - die in weißen Kompositenblüten fast immer anzutreffenden³²⁾ - Apigeninglykoside vorkommen, obwohl in der Literatur keine derartigen Substanzen erwähnt werden.

In dem eingeeengten, wässerigen Rohextrakt wiesen wir papierchromatographisch fünf Flavone nach (R_f -Werte in BEW: I = .25; II = .34; III = .51; IV = .69; V = .76). Bei der Hydrolyse des Extrakts erhielten wir nur Kämpferol, welches papierchromatographisch identifiziert wurde.

Die aus dem wässerigen Extrakt gewonnene und aus Methanol umkristallisierte Substanz (Smp. 249-250° C) war mit dem Hauptglykosid II identisch, gab bei der Hydrolyse Kämpferol und stimmte mit authentischem β -Robinin (= Kämpferol-3-rhamnogalactosid-7-rhamnosid, Smp. 249-250° C³⁴⁾) überein.

Wir konnten in den weißen Blüten der Papilionacee Robinia Pseudacacia L. weder Apigenin, noch die bei Kompositen üblichen Apigenin-7-glykoside finden. Alle fünf Glykoside der Robinienblüte wurden in den von uns untersuchten Kompositen nirgends angetroffen.

-
- | | |
|--------------------------------|---|
| 30) WAGNER, H.
KIRMAYER, W. | Naturwissenschaften <u>44</u> , 307 (1957) |
| 32) ROLLER, K. | Z. Bot. <u>44</u> , 494 (1956) |
| 33) NAKAOKI, T. | J. pharmac. Soc. Japan <u>52</u> , 195 (1932) |
| 34) ZEMPLEN, G.
BOGNAR, R. | Ber. <u>74B</u> , 1783 (1941) |

*) Eine Ausnahme fanden wir nur bei den weißen Strahlenblüten von *Chrysanthemum corymbosum* L.

6) Isolierung eines Glykosidgemisches zweier Oligohydroxyflavone aus den Blättern von Cirsium oleraceum Scop.

Die beträchtliche Menge einer Substanz, die wir aus den Kohldistelblättern isolierten, erwies sich bei der papierchromatographischen Untersuchung als Gemisch zweier Stoffe (I und II). Eine Auftrennung durch Umkristallisieren aus reinem und wässrigem Methanol bzw. Äthanol war nicht möglich, da sich beide Substanzen in den genannten Flüssigkeiten annähernd gleich gut lösten. W. KIRCHNER³⁵⁾ gelang kürzlich die Trennung der beiden Stoffe auf Perlon.

Die Reduktionsprobe, der Zirkon-Zitronensäuretest und das papierchromatographische Verhalten sprachen für die Flavonnatur zumindest einer der beiden Substanzen.

Die Säurehydrolyse führte zur Spaltung beider Glykoside. Wir identifizierten die Zuckerkomponenten papierchromatographisch als Glucose und Rhamnose.

Die Aglykone standen papierchromatographisch zueinander in demselben Verhältnis wie die Glykoside (siehe Tab. 5, S. 84), woraus wir die Übereinstimmung beider Glykoside in ihren Zuckerkomponenten ableiten.

Der R_F -Wert in BEW und die Fluoreszenzfarben im UV-Licht von II-Aglykon stimmen mit den in der Literatur³⁶⁾ für Chrysin angegebenen Daten überein^{*)}. Nach unseren Erfahrungen mit dem Lösungsmittel Isopropanol-Ameisensäure-Wasser (2+5+5) entspricht der R_F -Wert .535 von II-Aglykon in diesem System durchaus dem eines Dihydroxyflavons.

-
- 35) KIRCHNER, W. Dissertation, München (in Vorbereitung)
36) GAGE, T. B. Analytic. Chem. 23, 1583 (1951)
 DOUGLAS, C. D.
 WENDER, S. H.

*) Die scheinbare Differenz von .03 zwischen dem R_F -Wert von II-Aglykon (.90) und dem Literaturwert für Chrysin (.93) besteht in Wirklichkeit nicht. T. B. GAGE und Mitarbeiter³⁶⁾ fanden nämlich in BEW um ca. .03 höhere Werte als wir.

Ergebnis: Bei der Substanz aus den Blättern von *Cirsium oleraceum* Scop. handelte es sich um das Gemisch zweier Rhamnoglycoside, von denen zumindest eines ein Flavonglykosid - vermutlich Chrysin-7-rhamnoglycosid - war.

7) Isolierung von Patuletin aus den Blütenblättern von *Tagetes signatus* Bartl.

Die isolierte Substanz hatte in Butanol-Eisessig-Wasser einen R_F -Wert von .65 und fluoreszierte auf dem Papier gelb, nach dem Besprühen mit $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung stumpf grünlich und mit basischer Bleiazetatlösung hell orange.

Das I R - S p e k t r u m zeugte für ein P o l y h y d r o x y f l a v o n g e n i n . Das aus wässerigem Methanol erhaltene gelbe Kristallisat stimmte im Schmelzpunkt ($260-263^{\circ}C$) und im Schmelzpunkt des P e n t a a z e t a t s ($174-175^{\circ}C$) mit P a t u l e t i n überein.

Die E l e m e n t a r a n a l y s e paßte für ein M e t h o x y p e n t a h y d r o x y f l a v o n von der Formel $C_{16}H_{12}O_{18}$.

Die M e t h o x y g r u p p e n b e s t i m m u n g ergab die Anwesenheit e i n e r Methoxygruppe im Molekül.

8) Isolierung eines Trimethoxy-trihydroxyflavons aus den Blättern von *Centaurea jacea* L.

Die isolierte Substanz hatte in Butanol-Eisessig-Wasser einen R_F -Wert von .585 und fluoreszierte auf dem Papier im UV-Licht und nach dem Besprühen mit Aluminiumsulfatlösung dunkel- bis schwarzbraun, sowie mit basischer Bleiazetatlösung pomeranzenorange *).

*) Bei Chromatogrammen, die in IAW entwickelt wurden, färbte sich die Bleiverbindung unter dem UV-Licht nach einiger Zeit gelb.

Die Reduktionsprobe, das IR- und das UV-Spektrum sprachen für die Flavonnatur der Substanz, welche auf Grund der spontanen Rotfärbung des Glykosids und des Aglykons bei der Reduktion eine der drei nachgewiesenen Methoxygruppen in C-3-Stellung tragen dürfte und - wie aus der Alkalisierung des Reduktionsprodukts hervorging - in C-4'-Position eine freie Hydroxygruppe aufwies. K. PARIKH³⁷⁾ wies nach der Alkalispaltung des Glykosids papierchromatographisch Vanillinsäure nach, wodurch eine 3'-Methoxy-4'-hydroxygruppierung im Seitenphenyl bewiesen wurde.

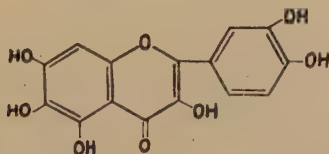
Das aus Methanol erhaltene Kristallisat schmolz bei 150-151°C und ergab bei der Elementaranalyse Werte, die für ein Trimethoxy-trihydroxyflavon-mono-glucosid von der Formel $C_{24}H_{26}O_{13}$ paßten.

Nach der Säurehydrolyse identifizierten wir die Zuckerkomponente papierchromatographisch - zusammen mit K. PARIKH auch über das Phenylsazon - als Glucose.

Das aus wässrigem Methanol erhaltene Aglucon schmolz bei 97°C, sein Triazetat bei 153-154°C.

Das demethylierte Aglucon stimmte nach K. PARIKH im Schmelzpunkt, UV-spektrophotometrisch und im Schmelzpunkt des Hexamethylprodukts weitgehend mit Quercetagetin überein.

Formel 19



Quercetagetin

Die quantitative Hydrolyse des Glucosids - die K. PARIKH durchführte - sprach für ein Monoglucosid.

Die Stellung der Zuckerkomponenten in C-7-Position schlossen wir aus der Übereinstimmung des Glucosids und des Genins in den UV-Maxima.

Ergebnis: Bei der Substanz aus den Blättern von *Centaurea jacea* L. handelte es sich um das Monoglucosid eines Trimethoxy-trihydroxyflavons mit einer freien Hydroxygruppe in C-4'. Das Aglucon war ein partiell methyliertes Quercetagenin. Die Stellung der Zuckerkomponenten befand sich wahrscheinlich in C-7 und die Position einer Methoxygruppe in C-3.

Wir wiesen das Glucosid und das Genin papierchromatographisch in größerer Menge auch in der Wurzelrinde der gemeinen Flockenblume nach.

M. BRIDEL und C. CHARAUX³⁸⁾³⁹⁾ isolierten aus der Wurzelrinde von *Centaurea jacea* L. ein Monoglucosid der Formel $C_{24}H_{26}O_{13}$, dessen Aglucon $C_{18}H_{16}O_8$ drei Methoxygruppen enthielt. Sie nannten das Glucosid "Centaurein", das Aglucon "Centaureidin" und vermuteten in ihm - auf Grund der Summenformeln und einiger allgemeiner Eigenschaften - ein Flavon, ohne jedoch diese Annahme speziell zu beweisen*).

Trotz der wesentlichen Abweichung der Schmelzpunkte**) dürfte es sich bei der von uns isolierten Substanz um Centaurein handeln.

38) BRIDEL, M. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 833
CHARAUX, C. (1922)

39) BRIDEL, M. C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 1168
CHARAUX, C. (1922)

*) "La couleur jaune de la centaureidin, ses diverses propriétés, nous ont fait penser de la flavone. Nous n'avons pas fait des recherches sur ce point, ces recherches exigeant une quantité de produit que nous n'avions pas à notre disposition."

"..... Néanmoins on peut rappeler que la plupart des matières colorantes jaunes retirées des végétaux sont des dérivés de la flavone: chrysin, apigénine, galangine, quercétine, rhamnetine etc."

**) M. BRIDEL und C. CHARAUX geben für das Centaurein 168-175° C, für Centaureidin 197° C an. Wir fanden für das Glucosid 150-151° C, für das Aglucon 97° C.

Zusammenfassung und Diskussion

Als Ergebnis unserer Isolierungsarbeiten sowie der systematischen Untersuchung der Glykoside und der Genine läßt sich zusammenfassend folgendes aussagen:

In allen untersuchten Kompositen waren - wenn auch manchmal nur in Spuren - Flavone vorhanden (siehe S. 5). Es traten die mannigfaltigsten Derivate des 2-Phenylchromons auf (wir fanden 14 verschiedene). Sie lagen in den Pflanzen meist glykosidisch gebunden vor.

Mit wenigen Ausnahmen - wie z. B. das Patuletin und das Trimethoxy-trihydroxyflavon aus *Centaurea jacea* L. - finden sich alle von uns identifizierten Flavongenine, sowie deren Glykoside auch in den Vertretern anderer Familien. Eine strenge Beschränkung gewisser Flavontypen auf die Kompositenfamilie besteht also im Prinzip nicht.

Dennoch unterscheiden sich unsere Untersuchungsbefunde wesentlich von den aus anderen Pflanzenfamilien erhaltenen. Während meist Quercetin und Kämpferol als die dominierenden Flavone angegeben werden ¹²⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾⁴⁶⁾, fanden wir in unserem Untersuchungsmaterial in erster Linie Luteolin, dann Apigenin und erst an dritter Stelle Quercetin.

Im Gegensatz zu den sonst häufig beschriebenen Flavonol-3-glykosiden ¹²⁾⁴⁰⁾⁴¹⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁴⁾⁴⁵⁾ trat Quercetin - wie auch

-
- | | |
|-------------------|---|
| 12) HÖRHAMMER, L. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. |
| WAGNER, H. | Ges. <u>291/63</u> , 44 (1958) |
| GÖTZ, H. | |
| 40) HÄNSEL, R. | Habilitation, München 1953 |
| 41) MÜLLER, E. | Dissertation, München 1957 |
| 42) DENECKE, W. | Dissertation, München 1957 |
| 43) STICH, L. | Dissertation, München 1958 |
| 44) FUCHS, K. | Dissertation, München (in Vorbereitung) |
| 45) HÖRHAMMER, L. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. |
| GEHRMANN, H. J. | Ges. (im Druck) |
| ENDRES, L. | |
| 46) COBET, R. | Dissertation, München 1957 |

andere Flavonole - in glykosidischer Bindung bevorzugt mit freiem C-3-OH auf. Auffällig war das gemeinsame Auftreten mit Luteolin-7-glykosiden, manchmal auch noch mit Apigenin-7-glykosiden und einem Polyhydroxyflavonglucosid. So lag z.B. in *Matricaria inodora* L. folgende Kombination vor: Apigenin-7-glucosid; Luteolin-7-glucosid; Quercetin-7-glucosid; Polyhydroxyflavon-glucosid. In *Matricaria discoidea* D. C. trat Luteolin-7-glucosid zusammen mit Quercetin-7-glucosid und dem Polyhydroxyflavon-glucosid auf. Diese Kombinationen lagen - mehr oder weniger signifikant - noch bei vielen anderen Kompositen vor (siehe Tab. 7 - 13, S. 96 bis 101). In der Regel kam in diesem Glykosidverband kein C-3-Glykosid, also z.B. kein Quercetin-3-glucosid neben Quercetin-7-glucosid vor.

Wenn die Ansicht von S. G. STEPHENS⁴⁷⁾ richtig ist, daß die Pigmente nicht als Glykoside im ganzen aufgebaut werden, sondern daß die Aglykone vorübergehend frei existieren, um sich dann mit den vorhandenen Zuckern zu verbinden, so ist nicht einzusehen, warum in den obengenannten Fällen nicht auch Quercetin-3-glucosid auftreten sollte, zumal erfahrungsgemäß eine Zuckerbindung in C-3-Position geläufiger ist als in C-7.

Deshalb muß man eher annehmen, daß ein zunächst gebildetes Oligohydroxyflavonglykosid stufenweise zu einem Polyhydroxyflavonglykosid aufoxydiert wird. Hierfür sprach das sehr häufige gemeinsame Auftreten von Apigenin-7-glucosid und Luteolin-7-glucosid, von Luteolin-7-glucosid und Quercetin-7-glucosid sowie von Quercetin-7-glucosid und einem Polyhydroxyflavonglucosid. (C. STEELINK und T. A. GEISSMAN¹⁵⁾ erblickten in dem gemeinsamen Vorkommen von Gossypitrin und Quercimeritrin in den Baumwollblüten und in den Blumenblättern von *Chrysanthemum segetum* L. ebenfalls einen Hinweis für eine direkte Oxydation der Flavonglykoside.)

15) GEISSMAN, T. A.
STEELINK, C.

J. org. Chemistry 22, 946 (1957)

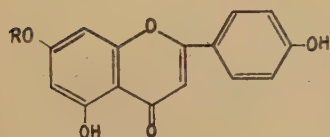
47) STEPHENS, S. G.

Arch. Biochemistry 18, 457 (1948);
zit. nach R. HÄNSEL, Habilitation,
München 1953

Das erste Glied einer solchen "Hydroxyflavon-7-glykosid-kombination" kann man sich durch Ringschluß eines Chalcon-4'-glykosids mit anschließender Oxydation entstanden denken. Einen Beweis hierfür konnten wir in unserer Arbeit aber nicht führen.

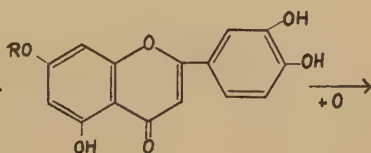
Die Reihenfolge der Oxydationsstufen scheint in der Regel folgende zu sein: 1.) C-3', 2.) C-3, 3.) C-8*), wobei bereits Hydroxygruppen in C-5, C-7 und C-4' vorhanden sind.

Formel 20



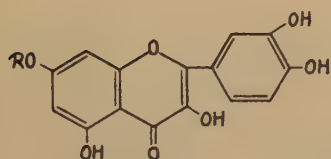
Apigenin-7-glucosid

Formel 21



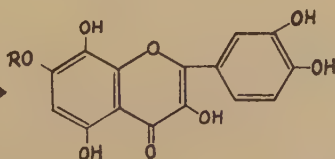
Luteolin-7-glucosid

Formel 22



Quercetin-7-glucosid

Formel 23



Gossypetin-7-glucosid

R = Glucose

Jedoch können bei der Oxydation offenbar auch andere Angriffsstellen, z.B. C-6, bevorzugt werden: In den Blättern von *Erigeron strigosus* Mühlenbg., z.B. tritt als Hauptflavon Scutellarein neben Apigenin auf (Luteolin und Quercetin kommen in der gleichen Pflanze aber auch noch vor).

*) Bei Zugrundelegung der Arbeit von C. STEELINK und T. A. GEISSMAN¹⁵⁾ über *Chrysanthemum segetum* L.

Interessant war bei den obengenannten Glykosidkombinationen auch die Verteilung innerhalb der Pflanze. In der Regel kam in weißen und in anthocyanführenden Blumenblättern Apigenin allein oder als Hauptflavon zusammen mit Luteolin vor. Quercetin oder ein anderes Polyhydroxyflavon trat hier im allgemeinen nicht auf (eine Ausnahme bildete *Centaurea cyanus* L. und - in Bezug auf Apigenin - *Chrysanthemum corymbosum* L.). Luteolin war das Hauptflavon der grünen Pflanzenteile (nur in den Blättern von *Bupthalmum salicifolium* L. spielte es eine untergeordnete Rolle). Es lag hier häufig zusammen mit geringen Mengen Apigenin und Quercetin vor. In gelben Blüten fanden wir meist wenig Luteolin, sehr selten, und dann nur in Spuren, Apigenin, dagegen immer als Hauptflavon Quercetin. Dieses trat hier meist zusammen mit einem Polyhydroxyflavon, manchmal mit Kämpferol oder Isorhamnetin auf. (Eine Ausnahme hiervon bildeten die Löwenzahnarten *Leontodon hispidus* L. und *Taraxacum officinalis* Web., in deren gelben Blüten Luteolin das Hauptflavon war.)

Diese Untersuchungsergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Autoxydation des "Flavongrundkörpers" nicht gleichmäßig in der ganzen Pflanze, sondern in verschiedenen Pflanzenteilen mit verschiedener Intensität erfolgt. Am größten scheint die Oxydationsaktivität in gewissen gelbgefärbten Pflanzenteilen zu sein, wie z.B. in den gelben Röhrenblüten der *Chrysanthemum*- und *Matricaria*-arten, sowie in den gelben Blüten von *Centaurea macrocephala* Willd. und *Chrysanthemum segetum* L.

Bei den wenigen Kompositenpflanzen (*Arnica montana* L., *Bellis perennis* L., *Eupatorium cannabinum* L., *Senecio jacobaea* L., *Senecio sarracenus* Koch und *Tussilago farfara* L.) in denen wir den Flavonol-3-glykosidtyp antrafen, fanden wir **k e i n L u t e o l i n** und **k e i n A p i g e n i n**. Eine Ausnahme bildeten die weißen Strahlenblüten des Gänseblümchens, die als Hauptflavon Apigenin enthielten.

Die Untersuchungen zeigten also, daß bei den Kompositen das Auftreten der Flavonstoffe nicht in strenger Beziehung zur systematischen botanischen Einteilung steht. Innerhalb der Familie treten aber doch - voneinander deutlich abgegrenzt - verschiedene Flavonbilder auf. Die Familie der Korbblütler unterscheidet sich von anderen, bisher untersuchten, zwar nicht prinzipiell (einzelne Flavonglykoside finden sich hier wie dort), sie zeigt jedoch Kombinationen und seltene Flavontypen - Polyhydroxyflavone und Methoxyflavone - die sonst nur vereinzelt oder gar nicht beschrieben werden.

Das bevorzugte Auftreten von Methoxyflavonen in Familien mit Milchsaft und ätherischem Öl - wie etwa in den Kompositen - wurde von R. SEMRAU⁸⁾ auf eine gewisse Parallelität der Flavon- und der Terpensynthese zurückgeführt.

8) SEMRAU, R.

Dissertation, München 1958

III. Experimenteller Teil

A. Allgemeine Arbeitsmethoden für papierchromatographische Untersuchungen

1) Herkunft der Pflanzen und ihre Bestimmung

Unser Untersuchungsmaterial sammelten wir im Sommer 1956 und 1957 in der Umgebung von München, an der Amper bei Schöngelting, an der Isar bei Grünwald und bei Unterföhring, auf Wiesen und an Wegrändern in Nymphenburg und Gern. Ein Teil des Materials stammt aus dem Botanischen Garten München. Für die Pflanzen aus dem Botanischen Garten übernahmen wir die dortige Nominierung^{*)}. Die übrigen bestimmten wir nach O. SCHMEIL und J. FITSCHEN⁴⁸⁾, sowie nach G. HEGI⁴⁹⁾.

2) Verarbeitung der Pflanzen zu chromatographierbaren Extrakten

Im wesentlichen hielten wir uns bei der Verarbeitung der Pflanzen für die Papierchromatographie an die von R. HÄNSEL⁵⁾ angegebene Methode, die an unserem Institut als die zweckmäßigste seit langem und allgemein angewendet wird.

Von der frischen Pflanze trennten wir die uns interessierenden Teile ab und trockneten diese für sich bei 80-90° C im Trockenschrank bis zum völligen Wasserentzug.

Das getrocknete Pflanzenmaterial^{**)} wurde grob pulverisiert und in einer Soxhlet-Apparatur bis zur Farblosigkeit des Überlaufs extrahiert. Den so erhaltenen Auszug dampften wir bis zur restlosen Entfernung des Methanols ein und digerierten den Rückstand mehrmals mit siedendem Wasser (im ganzen verwendeten wir etwa

- 5) HÄNSEL R. in H.F.LINSKENS "Papierchromatographie in der Botanik", Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955, S.203
48) SCHMEIL O., "Flora von Deutschland", Heidelberg 1949
FITSCHEN J.
49) HEGI G. Illustrierte Flora von Mittel-Europa, Band VI, Teil I und II, München 1935

*) Für die Beratung bei einigen schwierigen Bestimmungen bin ich Herrn Dr. Dr. H. HEINE vom Botanischen Institut der Universität München zu Dank verpflichtet.
**) Zur Erzielung guter Ergebnisse muß man mindestens 20-30 g Trockenmaterial einsetzen.

das Zehnfache des Drogen-Trockengewichts an Wasser). Die vereinigten, heiß filtrierten, wässerigen Auszüge wurden im Vakuum auf 1/10 bis 1/20 ihres Volumens eingeengt. Zur Konservierung überschichteten wir diese konzentrierten wässerigen Extrakte in 20-50 ml Fläschchen mit Äther. Die sich manchmal nach dem Einengen und beim Stehen bildenden Sedimente verwarfen wir nicht, da es sich häufig um ziemlich reine Flavone oder Flavongemische handelte. Zur papierchromatographischen Untersuchung lösten wir die mit Wasser gewaschenen Niederschläge in heißem Methanol.

Zur weiteren Reinigung und zur groben Fraktionierung der gelösten Flavone, auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, schüttelten wir die wässerigen Rohextrakte mit Äther, Äther-Äthylazetatmischung (1+1), mit Äthylazetat (meist fraktioniert) und schließlich mit einer Äthylazetat-Methanollmischung (9+1) jeweils mehrmals aus. Wir verwendeten bei jeder Ausschüttelung das Zwei- bis Dreifache der wässerigen Lösung an organischer Phase und gaben diese nach dem Absetzen immer über ein trockenes Filter. Die Ausschüttelungen wurden eingedampft, der Rückstand mit einem Quantum Methanol aufgenommen, das dem Volumen des wässerigen Rohextrakts entsprach.

Wir chromatographierten demnach mit folgenden Fraktionen: Ätherausschüttelung, Äther-Athylazetatauszug, Athylazetatausschüttelung (häufig unterteilt in 2-4 Fraktionen), Athylazetat-Methanolfraktion, die wässerige Restlösung und manchmal die methanolische Lösung der gewaschenen Sedimente.

3) Gewinnung von Hydrolyseprodukten zur Chromatographie

a) Hydrolyse der Extrakte bzw. der Extraktfraktionen zur Gewinnung von Aglykonlösungen

Wir hydrolysierten nur selten die wässerigen Rohextrakte, sondern meist jene Fraktionen, in denen die Flavone besonders angereichert waren bzw. in denen sich hauptsächlich ein Flavon befand, das wir einem bestimmten Genin zuordnen wollten.

Da wir es hauptsächlich mit C-7-Glykosiden zu tun hatten, die sich erfahrungsgemäß schwerer spalten lassen als C-3-Glykoside, fanden wir die sonst übliche Methode (1/2- bis 1stündiges Erhitzen in 1-5%iger Säure auf dem Wasserbad) nicht ausreichend. Wir hydrolysierten grundsätzlich in 2n Säuren (also in etwa 9,8%iger Schwefelsäure oder 7,3%iger Salzsäure) im Luftbad 3-9 Stunden lang.

Wir gingen dabei in der Weise vor, daß wir in einem 50 ml Azetylierkölbchen 5-10 ml wässrigen Extrakt oder 10 ml Mischung einer organischen Extraktfraktion mit Wasser (1+1) mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure (20%) oder Salzsäure (15%) versetzten. Nun wurde das Kölbchen auf einem Dreifuß auf ein Tondreieck gesetzt, welches so auf einem Asbestnetz lag, daß zwischen dem Kölbchenboden und dem Netz ein Abstand von 1/2 bis 1 cm war. Nach dem Aufsetzen des Rückflußkühlers erhitzen wir das Asbestnetz mit kleiner Flamme vorsichtig so weit, daß die Hydrolysenflüssigkeit gerade noch im Sieden blieb.

Fertige Hydrolysate, die Methanol enthielten, wurden bis zur weitestgehenden Verflüchtigung desselben auf dem Wasserbad erwärmt.

Nach dem Erkalten schüttelten wir aus dem Hydrolysat die Flavonaglykone mit Äther aus. Der saure, wässrige Rückstand wurde in der Regel verworfen. Die ätherische Lösung wuschen wir mit kleinen Anteilen Wasser neutral und filtrierten über ein trockenes Filter. Nach dem Abdestillieren des Äthers nahmen wir den Rückstand mit 2-3 ml Methanol auf und erhielten so eine zur Chromatographie geeignete Lösung der Aglykone.

Wenn die Flavone in sehr hoher Konzentration vorlagen, fielen die Aglykone nach dem Abdunsten des Methanols beim Abkühlen der Hydrolysenflüssigkeit kristallin aus. Wir wuschen in diesen Fällen die Niederschläge mit Wasser säurefrei und lösten sie in wenigen ml Methanol.

b) Hydrolyse von Reinsubstanzen

α) Die oben angegebene Standardmethode benützten wir im allgemeinen auch zur Hydrolyse der isolierten Glykoside. Wir nahmen die Glykoside je nach ihrer Löslichkeit in der 100-200fachen Menge Wasser, wässrigem oder reinem Methanol auf, versetzten diese Lösungen mit dem gleichen Volumen 20%iger Schwefelsäure oder 15%iger Salzsäure und erhitzen, wie beschrieben, 3-9 Stunden lang auf dem Tondreieck. Manchmal waren die Glykoside nicht vollständig in Lösung zu bringen. Die Hydrolyse verlief dennoch glatt. Bei den sehr schwer spaltbaren Apigeninglykosiden versuchten wir noch eine Reihe anderer Verfahren. So wendeten wir die Methoden an, mit denen H. KILIANI⁵⁰⁾ Digitalin, S. R. GUPTA und Mitarbeiter⁵¹⁾ Hesperidin und H. R. ARTHUR und Mitarbeiter⁵²⁾ ebenfalls Hesperidin spalteten.

β) Nach dem Verfahren von H. KILIANI⁵⁰⁾ wurden 50 mg Apigenin-7-glucosid aus den weißen Strahlenblüten der Kamille in einem 30 ml Azetylierkölbchen am Rückflusskühler 1 Stunde lang mit 5 ml "Spaltsäure" im siedenden Wasser erhitzt, wobei wir anfangs öfters vorsichtig umschwenkten. Die "Spaltsäure" wurde durch Mischen von 35 ml Eisessig mit 55 ml Wasser und 10 ml konzentrierter Salzsäure hergestellt.

γ) Die Methode von S. R. GUPTA, N. NARASIMHACHARI und T. R. SESHADRI⁵¹⁾ beruht auf einer von den Autoren angenommenen, leichteren Spaltbarkeit der Glykosidazetate. Wir azetylierten 20 mg Apigenin-7-glucosid aus den weißen Strahlenblüten von Chrysanthemum uliginosum Pers. nach der auf Seite 65 beschriebenen Methode. Das umkristallisierte, weiße Azetat wurde nach der Standardmethode hydrolysiert.

δ) Nach H. R. ARTHUR, W. H. HUI und C. N. MA⁵²⁾ erhitzen wir 200 mg Apigenin-7-glykosid aus den weißen Strahlenblüten von

50) KILIANI, H. Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2866 (1936)

51) GUPTA, S. R. zit. nach H. R. ARTHUR und Mitarbeitern⁵²⁾
NARASIMHACHARI, N.
SESHADRI, T. R.

52) ARTHUR, H. R. J. chem. Soc. (London) 632 (1956)
HUI, W. H.
MA, C. N.

Chrysanthemum maximum Ram. mit etwa 30 ml einer Mischung von Äthylenglykol und Schwefelsäure (95+5) auf dem Wasserbad 40 Minuten lang. Nach dem Eingießen in die doppelte Menge Wasser wurde zur Kristallisation in den Eisschrank gestellt.

Die letzten drei Methoden zeigten - in unserem Fall - gegenüber der ersten Standardmethode keinen Vorteil. Bei der Glykollmethode ist es nicht mehr möglich, die Zuckerkomponente nachzuweisen. Bei der atherischen Ausschüttelung nach der Kiliani-Hydrolyse geht Essigsäure in die organische Phase über und gelangt in die Chromatographierlösung.

c) Gewinnung der Zucker zum papierchromatographischen Nachweis

Nach weitestgehender Entfernung des Aglykons neutralisieren wir die saure Hydrolysenflüssigkeit nach K. A. PIETZ und Mitarbeitern⁵³⁾ mit der Bikarbonatform des Anionenaustauschers Dowex 2^{*)}.

Der mit Wasser abgeschlammte Austauscher wurde hierzu in einem Schütteltrichter mit n KOH, dann mit n HCl, darauf mit Wasser und schließlich mit Äthanol vorgewaschen, in eine 50 ml Bürette gefüllt und in dieser mit einer gesättigten, 70% äthanolischen Natriumbikarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion des Ablaufs perkoliert. Die so erhaltene Bikarbonatform wurde dann mit 70%igem Äthanol gewaschen bis der Ablauf gegen Merck's Spezialindikatorpapier neutral war.

Nun tropften wir das saure Hydrolysat langsam auf die Dowexsäule, so daß etwa 20-30 Tropfen/Minute den Austauscher passierten^{**)}. Die so neutralisierte Hydrolysenflüssigkeit engten wir im Vakuum auf wenige Tropfen ein und verwendeten diese Lösung zur Papierchromatographie (siehe S. 59), manchmal - wo möglich - zum Teil zur Darstellung eines Phenylhydrazons (siehe S. 65).

- 53) PIETZ, K. A. J. biol. Chemistry 194, 669 (1952)
TOOPER, E. B.
FODSICK, L. S.

*) Dowex 2 der Firma Dow, Chemical International Ltd.

**) Empirisch stellten wir fest, daß 1 ml saure Hydrolysenflüssigkeit (ca. 2n Säure) etwa von 3-5 ml präpariertem Dowex 2 neutralisiert wurden.

4) Papierchromatographie

Wir verwendeten das Papier Nr. 2043 b Gl. der Firma Schleicher & Schüll, zur präparativen Chromatographie Nr. 2043 b Gl. "gewaschen".

Die Extrakte wurden auf der Spezial-Heizbank unseres Instituts im Wechsel mit den authentischen Testsubstanzen im Abstand von 2,5 cm (bei Zuckerlösungen 3 cm) voneinander und 4 cm zum Rand aufgetragen. Zur präparativen Chromatographie trugen wir die Extrakte in einem schmalen Streifen mit 2 cm Abstand vom Rand auf die Startlinie. Die zur Trennung günstigste Extraktmenge pro Flächeneinheit ermittelten wir vorher durch Punktchromatogramme.

Die Entwicklung der Chromatogramme erfolgte im allgemeinen absteigend in Vollglaskammern, in einigen Fällen - zum Zuckernachweis - aufsteigend in gläsernen Rundkammern mit folgenden Lösungsmittelgemischen:

1. Pyridin-Äthylazetat-Wasser = 1+2+2

Verwendet wurde die Oberphase des nicht mischbaren Systems. Sättigung der Kammer erfolgte mit der wässrigen Unterphase. Laufzeit: 14-16 Stunden *).

Anwendung: Trennung von Zuckern.

2. Äthylazetat-Ameisensäure-Wasser = 10+2+3

Verwendet wurde die Oberphase des nicht mischbaren Systems. Sättigung der Kammer erfolgte mit der wässrigen Unterphase. Laufzeit: 8-9 Stunden *).

Anwendung: Trennung von Glykosiden.

3. n-Butanol-Eisessig-Wasser = 4+1+5

Verwendet wurde die Oberphase des nicht mischbaren Systems. Sättigung der Kammer erfolgte mit der wässrigen Unterphase. Laufzeit: 23-25 Stunden *).

Anwendung: Trennung von Glykosiden und von Geninen.

*) Die Laufzeiten gelten für ungewaschene Papiere; gewaschene liefen um ca. 25% schneller.

4. Isopropanol-Ameisensäure-Wasser = 2+5+5
Verwendet wurde das ganze mischbare System.
Sättigung der Kammer erfolgte mit dem System.
Laufzeit: 9-11 Stunden*).
Anwendung: Trennung von Glykosiden und von Geninen.

5) Farbreaktionen auf den Chromatogrammen

Die entwickelten, getrockneten Chromatogramme wurden vor und nach dem Behandeln mit den Sprühreagenzien am Tageslicht und unter der Analysenquarzlampe betrachtet, die Lage der Flecken und ihre Farben jeweils auf den Papieren notiert.

Den Ausfall der Reaktionen und evtl. die hieraus gezogenen Schlüsse führen wir sinngemäß bei den einzelnen Flavonen auf.

a) Sprühtest mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung

Das Besprühen der Chromatogramme mit einer 5%igen wässrigen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung diente zur guten Charakterisierung der Flavonflecken in vielen Fällen. Ferner ließen sich gewisse Aussagen über die Substitutionsverhältnisse im Kern des Flavongerüsts machen (siehe z. B. S. 8)**).

b) Sprühtest mit basischer Bleiazetatlösung

Wir verwendeten Liquor Plumbi subaceticus DAB 6, der ca. 25% basisches Bleiazetat enthielt. Aus den Reaktionen konnten wir - von Hinweisen zur Identifizierung einzelner Substanzen abgesehen - gewisse Rückschlüsse auf die Substitutionsverhältnisse im Seitenphenyl ziehen (siehe S. 27).

*) Die Laufzeiten gelten für ungewaschene Papiere; gewaschene liefen um ca. 25% schneller.

**) In allen Fällen, in denen wir kräftig gelbe Fluoreszenzfarben von Al^{+3} - oder Zr^{+4} -Komplexen im UV-Licht beobachteten oder in der Literatur beschrieben fanden, handelte es sich um Flavone, die im Kern keine freie ortho-Dihydroxygruppierung aufwiesen, meist um 5,7-Dihydroxyflavone. Eine solche scheint die hellgelben UV-Fluoreszenzfarben aufzuheben (Scutellarein mit einer 5,6,7-Trioxysubstitution zeigte z.B. mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ unter der Analysenquarzlampe eine ähnlich dunkle Farbe wie unbehandelt).

c) Zirkon-Zitronensäure-Sprühtest⁵⁴⁾⁵⁵⁾

Mit Hilfe dieser Reaktion war es uns möglich, auf den Papieren eine freie C-5-OH-Gruppe neben einer verglykosidierten C-3-OH-Gruppe oder eine Glykosidbindung in C-3 überhaupt nachzuweisen. War eine C-3-OH-Gruppe sicher abwesend (wie z.B. bei den Flavonen im engeren Sinn), so leistete der Zirkontest nicht mehr als der Sprühtest mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (siehe oben). In Bezug auf die Ausführung und auf die Auswertung der Reaktion verweisen wir auf die genannten Autoren⁵⁴⁾⁵⁵⁾.

d) Sprühtest mit Barytwasser⁸⁾

Nach dem Besprühen mit Barytwasser DAB 6 zeigte Scutellarein bei sofortiger Betrachtung im UV-Licht eine smaragdgrüne Fluoreszenz.

Barytwasser leistet aber hier nicht mehr als basische Bleiazetatlösung, mit der Scutellarein gut erkannt und etwa von Luteolin unterschieden werden kann (einige Zeit nach dem Besprühen tritt im UV-Licht eine strahlend blaugrüne Farbe auf).

e) Sprühtest mit Eisenchloridlösung

Beim Besprühen mit einer 1%igen methanolischen FeCl_3 -Lösung ("Eisenchlorid" = Ferrum sesquichloratum DAB 6) zeigten die Flavonflecken auf dem Papier im Tageslicht die gleichen Farben wie die entsprechenden Reinsubstanzen bei der FeCl_3 -Reaktion im Reagenzglas (siehe S. 67). Wegen der Gelbfärbung des Papiers durch das Fe^{+++} -Ion waren hier aber die Farben wesentlich schlechter erkennbar. Außerdem konnte man sie nur sofort nach dem Besprühen auf dem noch feuchten Papier gut beobachten.

Beim Entwickeln ungewaschener Papiere in Butanol-Eisessig-Wasser zeigten die Flavonflecken nach dem völligen Trocknen, unbehandelt im Tageslicht oft dieselben Farben wie sonst nach dem

- | | |
|---------------------------------|---|
| 8) SEMRAU, R. | Dissertation, München 1958 |
| 54) HÖRHAMMER, L.
HÄNSEL, R. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz.
Ges. <u>284/56</u> , 276 (1951) |
| 55) HÖRHAMMER, L.
HÄNSEL, R. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz.
Ges. <u>287/59</u> , 310 (1954) |

Besprühen mit FeCl_3 -Lösung. Die - zwar schwachen - Färbungen waren sogar ausgeprägter und hoben sich gut von dem weißen Papier ab. So konnten wir etwa die olivgrünen Luteolinverbindungen von den rotbraunen des Apigenins sehr gut unterscheiden. Ursache für diese Erscheinung dürfte der Eisengehalt der ungewaschenen Papiere sein⁵⁶⁾.

f) Sprühtest mit tetraazotiertem Di-o-anisidin^{*)}

Zum Nachweis einer Verglykosidierung am C-7 wurden die entwickelten, getrockneten Chromatogramme mit einer 0,3%igen Lösung von Echtblausalz B besprüht und nach dem Trocknen im Tageslicht betrachtet.

g) Sprühtest mit Anilinphthalatlösung

Zum Nachweis der Zucker und zur Sichtbarmachung der Zuckerflecken auf den Chromatogrammen besprühten wir die entwickelten und getrockneten Papiere mit einer Lösung von 1,66 g ortho-Phthalsäure und 0,93 g Anilin in 100 ml wassergesättigtem Butanol. Nach kurzem Vortrocknen mit dem Föhn wurden die besprühten Chromatogramme eine Viertelstunde lang im Trockenschrank auf 105° C erhitzt. Die Hexosen Galactose und Glucose erschienen im Tageslicht als rehbraune, die Pentosen Arabinose und Xylose als braunrote Flecken. Die Farbe der Methylpentose Rhamnose war rotbraun. Bei zu starkem oder zu langem Erhitzen, sowie nach längerer Lagerung waren alle Flecken dunkelbraun.

56) GRASMAIER, H.

Dissertation, München (in Vorbereitung)

*) "Echtblausalz B" der Firma Serum-Vertrieb, Marburg, G.m.b.H.

B. Isolierungen

1) Allgemeine Arbeitsmethoden

a) Gewinnung der Substanzen

Bei allen Isolierungen bereiteten wir zunächst aus den getrockneten, zerkleinerten Pflanzenteilen^{*)} - in der, für das papierchromatographische Arbeiten auf Seite 54 beschriebenen Weise - einen konzentrierten, wässrigen Extrakt.

Bei der Gewinnung des Mischkristallisats aus *Cirsium ole-raceum* Scop. war dieser Arbeitsgang nicht notwendig; die Kristalle fielen hier bereits aus dem verdünnten, methanolischen Soxhlet-Extrakt. Sie wurden abgesaugt und mit Methanol gewaschen.

In allen übrigen Fällen ließen wir die konzentrierten, wässrigen Extrakte bei Zimmertemperatur stehen. Mit Ausnahme der Extrakte aus *Buphthalmum salicifolium* L. und *Centaurea jacea* L. schieden alle anderen - nach kürzerer oder längerer Zeit (12 Stunden bis 4 Wochen) - kristalline Sedimente ab, die wir abfiltrierten oder abzentrifugierten und mit wenig eiskaltem Wasser wuschen.

Zur Gewinnung der Kristallisate aus den Blüten von *Buphthalmum salicifolium* L. und aus den Blättern von *Centaurea jacea* L. extrahierten wir die wässrigen Rohextrakte zunächst in einem Scheidetrichter bis zur Farblosigkeit der organischen Phase mit Äther. (Auch bei den oben erwähnten, direkten Kristallisationen aus den wässrigen Rohextrakten erwies sich diese Vorreinigung oft als sehr zweckmäßig; die Niederschläge fielen schneller und sauberer aus). Hierauf schüttelten wir fraktioniert mit Äthylazetat aus. Aus den einzelnen Fraktionen (1-2 l) destillierten wir das Äthylazetat ab und nahmen den Rückstand jeweils mit ca. 20 ml Methanol auf. (Im ganzen stellten wir bei *Centaurea* 5, bei *Buphthalmum* 15 solcher Fraktionen her.) Nach 12-24 Stunden schieden sich bei *Centaurea jacea* L. aus allen, bei *Buphthalmum salicifolium* L. etwa von der 5. Fraktion an ziemlich reine Kristalli-

*) Die Art und die Menge des Pflanzenmaterials wird bei den einzelnen Substanzen aufgeführt.

sate ab. Das Glykosid aus *Centaurea jacea* L. neigt in Methanol zur Übersättigung. Zur Erleichterung der Abscheidung kratzten wir deshalb mit einem Spatel an der Gefäßwandung. Die Kristalle wurden in beiden Fällen mit wenig eiskaltem Methanol gewaschen.

Das Aufstellen der Extrakte im Eisschrank bot - gegenüber dem Stehen bei Zimmertemperatur - keinen Vorteil.

Bei der präparativen Papierchromatographie wurden die ausgeschnittenen Glykosidzonen in einem kleinen Soxhlet mit Methanol eluiert, das Eluat auf wenige ml eingengt und nur zur Chromatographie und zur Hydrolyse verwendet.

b) Umkristallisieren der Glykoside und Genine

Die Glykoside und die Aglykone kristallisierten wir in der Regel mehrmals aus wässrigem Methanol oder Äthanol um, indem wir die heißgesättigten, wässrigen Glykosidlösungen mit dem gleichen Volumen Alkohol, die heißgesättigten alkoholischen Lösungen der Genine und hydrophoben Glykoside mit dem halben Volumen heißen Wassers versetzten und bei Zimmertemperatur zur Kristallisation aufstellten.

Die Substanz aus *Bupthalmum salicifolium* L. kristallisierten wir aus verdünnter Essigsäure um: Die heißgesättigte, wässrige Lösung wurde nach dem Erkalten mit ca. $1/5$ Volumen Eisessig versetzt.

Zur Umkristallisation schwer löslicher Stoffe erdachten wir uns ein sehr zweckmäßiges Verfahren: So gaben wir z.B. das Rohkristallisat aus *Cirsium oleraceum* Scop. in die Pappkartusche einer Soxhlet-Apparatur, extrahierten es kontinuierlich mit Methanol und wechselten mehrmals den Kolben des Apparats mit der gesättigten Lösung (sofort nach Auftreten einer Trübung) gegen einen mit frischem Methanol aus. Beim Abkühlen der Lösung schied sich reichlich Kristallisat ab.

c) Qualitative und quantitative Hydrolyse der Glykoside

Die Spaltungsverfahren für Reinglykoside beschrieben wir auf Seite 57.

Die quantitativen Bestimmungen führten wir alle gravimetrisch nach folgender Methode aus: 20-100 mg bei 100° C konstant getrocknetes Glykosid wurden in einem 30-50 ml Azetylierkölbchen nach der Standardmethode (siehe S. 57) hydrolysiert. Nach quantitativer Überführung des Hydrolysats in ein 50 ml Becherglas wurde der Methylalkohol auf dem Wasserbad verjagt. Nach ca. 12-stündigem Abstellen im Eisschrank sammelten wir das abgeschiedene Aglykon in einer, bei 100° C konstant getrockneten, gläsernen Mikrofritte ("G3" der Firma Schott, Jena), wuschen mit wenig eiskaltem Wasser und trockneten bei 100° C konstant.

Bei Oligooxyflavonen erhält man nach dieser Methode für den Aglykonanteil ziemlich genaue, bei - wasserlöslicheren - Polyoxyflavonen meist um ca. 3-6% zu niedrige Werte.

d) Azetylierung der Substanzen*)

1 Gewichtsteil Substanz*) wurde in einem 50 ml Azetylierkölbchen mit 5 Gewichtsteilen völlig wasserfreiem Natriumazetat und 50 Raumteilen Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler im Luftbad (siehe S. 56) vorsichtig so weit erhitzt, daß das Essigsäureanhydrid in schwachem Sieden blieb und der entstehende Kristallbrei nicht an die Kölbchenwand verspritzte. Nach kräftigem Schütteln mit ca. 40 ml kaltem Wasser und mehrstündigem Abstellen im Eisschrank filtrierten wir das Azetat ab und kristallisierten es aus reinem Äthanol um.

e) Darstellung der Zucker-Phenyllosazone

Etwa 0,5 ml der neutralisierten, eingeengten Hydrolysenflüssigkeit (siehe S. 58) wurde in einem konischen Zentrifugenglas mit dem gleichen Volumen einer frisch bereiteten Phenylhydrazinlösung**) versetzt und nach Verschuß mit einem durchbohrten Stopfen - in dem ein 20 cm langes Kühlröhrchen eingeführt war - 1 Stunde im siedenden Wasserbad erhitzt. Die sich beim Abkühlen ausscheidenden gelben Kristallnadeln wurden sofort -

*) In der Regel führten wir Azetylierungen nur zur Charakterisierung der Aglykone durch. Dabei setzten wir 15-50 mg ein.

**) Zusammensetzung der Phenylhydrazinlösung: 1 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid und 1,5 g Natriumazetat wurden in 10 ml Wasser gelöst.

noch in der Wärme - abfiltriert und mit wenig Wasser gewaschen. Das Osazon war auf diese Weise schmelzpunktrein. Eine verlustreiche Umkristallisation, die wir uns bei den geringen Substanzmengen nicht leisten konnten, war deshalb nicht nötig.

f) Elementaranalyse, Azetyl- und Methoxygruppenbestimmung

Die Elementaranalysen, die Azetylgruppen- und Methoxygruppenbestimmungen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Alfred Bernhardt, Mülheim/Ruhr, durchgeführt.

g) Aufnahme der Infrarot-Spektren *)

Die mit Kaliumbromid gemischten, genau gewogenen Flavone (0,3-1,2 mg) wurden als Preßlinge im Perkin-Elmer-Infrarotspektrophotometer Nr. 21 spektroskopiert.

h) UV-spektrophotometrische Untersuchungen

Die Ultraviolett-Absorptionsspektren der in der Regel methanolischen (p.a.) Lösungen wurden im Absorptionsspektrophotometer ZEISS-Opton, Monochromator M 4 Qu in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm aufgenommen.

Den spektrophotometrischen Nachweis der ortho-Dihydroxy-substitution im Luteolin-7-glucosid führten wir nach L. JURD²⁴⁾ in folgender Weise durch. 2 ml einer etwa 10^{-4} -molaren Lösung des Glucosids in absolutem Äthanol wurden mit 2 ml einer gesättigten Borsäurelösung in absolutem Äthanol gemischt und mit absolutem Äthanol auf 10 ml aufgefüllt. Wir schüttelten diese Lösung 5 Minuten lang mit einem Überschuß an wasserfreiem Natriumazetat, filtrierten nach weiteren 15 Minuten und spektroskopierten sofort im UV-Licht.

24) JURD, L.

Arch. Biochem. Biophysics 63, 376
(1956)

*) Wir danken Herrn Dr. W. Steidle, Biberach/Riß, herzlich für die Aufnahme der Spektren.

i) Farbreaktionen

α) Reduktionstest

Die Reduktion der Flavone mit Magnesiumpulver und Salzsäure nach R. WILLSTÄTTER und H. MALLISON⁵⁷⁾ führten wir nach der von L. HÖRHAMMER und K. H. MÜLLER²³⁾ angegebenen Methode durch. In Bezug auf die Ausführung und auf die eingesetzten Mengen verweisen wir auf diese Autoren.

Die Reduktion mit Zinkblech an Stelle des Magnesiumpulvers zeigte in keinem Fall einen Vorteil.

β) Farbreaktion auf eine freie Hydroxygruppe in C-4'-Stellung²³⁾

Die unter α) erhaltenen, sauren, wässrigen Lösungen der Flavon-Reduktionsprodukte wurden mit kleinen Anteilen festen Natriumbikarbonats versetzt, bis ein geringer Bodensatz desselben ungelöst blieb.

γ) Zirkon-Zitronensäuretest⁵⁴⁾

3 ml einer halbgesättigten, methanolischen Glykosidlösung wurden in einem Reagenzglas mit einem Tropfen 2%iger methanolischer $ZrOCl_2$ -Lösung versetzt und die Farberscheinung im Tageslicht und unter der Analysenquarzlampe betrachtet. Diese Beobachtungen wurden nach Zusatz von ca. 0,5 ml frisch bereiteter, 2%iger wässriger Zitronensäurelösung wiederholt.

δ) Eisenchloridreaktion

1 ml einer halbgesättigten, methanolischen Glykosidlösung wurde mit 1-2 Tropfen 1%iger wässriger Eisenchloridlösung versetzt ("Eisenchlorid" = Ferrum sesquichloratum DAB 6). Die Farbe betrachteten wir im Tageslicht.

-
- | | |
|-------------------------------------|---|
| 23) HÖRHAMMER, L.
MÜLLER, K. H. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz.
Ges. <u>287/59</u> , 376 (1954) |
| 54) HÖRHAMMER, L.
HÄNSEL, R. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz.
Ges. <u>284/56</u> , 276 (1951) |
| 57) WILLSTÄTTER, R.
MALLISON, H. | S. B. preuß. Akad. Wiss. phys. math.
Kl. 769 (1914) |

2) Spezielle experimentelle Befunde

a) Ein Polyhydroxyflavon-monoglucosid aus den Blütenblättern von Buphthalmum salicifolium L.

Aus 77 g trockenen, von den Hüllkelchen weitestgehend befreiten Blütenköpfchen des weidenblättrigen Rindsauges erhielten wir in der beschriebenen Weise 820 mg gelber mikrokristalliner Nadelchen, die einen Schmelzpunkt von 226-229° C zeigten.

Bei der Reduktion mit Magnesiumpulver und Salzsäure nahm die Lösung der Substanz in Methanol eine schwach rötliche Farbe an.

UV-Absorptionsspektrum

Die Lösung des Stoffes in Methanol p.a. zeigte im UV-Bereich drei Absorptionsmaxima: zwei etwa gleich große bei 362-364 m μ und bei 260 m μ , ein kleineres bei 242-243 m μ und eine schwache Schulter bei 275 m μ *).

Elementaranalyse

4,646 mg Substanz verloren bei der quantitativen Trocknung im Hochvakuum bei 120° C 0,156 mg an Gewicht. Die verbleibenden 4,490 mg ergaben bei der Elementaranalyse 8,32 mg CO₂ und 1,84 mg H₂O.

Gefunden:	C = 50,57%; H = 4,59%
Gossypitrin nach T. A. GEISSMAN ¹⁵⁾	C = 50,40%; H = 4,53%
Hexahydroxyflavonglucosid ber.:	C = 52,50%; H = 4,17%

Aus dem Gewichtsverlust bei der quantitativen Trocknung errechnete sich ein Kristallwassergehalt von 1/2 Mol.

Methoxygruppenbestimmung

Einwaage mg	ml n/50 Na ₂ S ₂ O ₃	% CH ₃ O
0,140	0,33	0,83

15) GEISSMAN, T. A. J. org. Chemistry 22, 946 (1957)
STEELINK, C.

*) Die drei Minima lagen bei 305 m μ , 249 m μ und 230 m μ .

Quantitative Hydrolyse

84,9 mg konstant getrocknetes Glykosid wurden 5 Stunden lang mit 20 ml 2n HCl gekocht. Die bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Auswaage betrug 54,5 mg.

Aglykonanteil, gefunden : 64,19%
für ein Hexahydroxyflavon-monoglucosid berechnet : 66,25%

Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die neutralisierte, eingeengte Hydrolysenflüssigkeit wurde in Pyridin-Äthylazetat-Wasser (1+2+2) absteigend chromatographiert. Nach dem Behandeln mit Anilinphthalat zeigte sich ein rehbrauner Fleck mit dem R_F -Wert .45. Die zum Vergleich mitchromatographierten, authentischen Zucker hatten folgende R_F -Werte: Galactose = .40; Glucose = .45; Xylose = .55; Rhamnose = .62.

Das aus 0,5 ml der eingeengten Lösung und 0,5 ml Phenylhydrazinlösung erhaltene Osazon schmolz auf dem Koflerblock - etwas unscharf - bei 202° C. Nach N. R. BANNERJEE und T. R. SESHADRI⁶⁾ schmilzt Glucosazon bei 205° C unter Zersetzung.

Zur Bestimmung des Aglucons

Das mehrmals aus wässrigem Athanol umkristallisierte Aglucon schmolz - nach Sublimieren bei ca. 240-300° C - scharf bei 309-310° C.

Aglucon		: Smp. 309-310° C
Gossypetin nach W. BAKER u. Mitarbeitern ⁵⁸⁾		: Smp. 310-314° C
" " T. R. SESHADRI u. N. Viswanadham ⁵⁹⁾		: Smp. 305° C
" " A. G. PERKIN ⁶⁰⁾		: Smp. 304° C
" " T. A. GEISSMAN u. C. STEELINK ¹⁵⁾		: Smp. 299-304° C

Das aus 26 mg hergestellte A z e t a t schmolz bei 213° C.

- | | |
|---------------------|---|
| 6) BANNERJEE, N. R. | Proc. Indian Acad. Sci. <u>44A</u> , 284 (1956) |
| SESHADRI, T. R. | |
| 15) GEISSMAN, T. A. | J. org. Chemistry <u>22</u> , 946 (1957) |
| STEELINK, C. | |
| 58) BAKER, W. | J. chem. Soc. (London) 80 (1929) |
| NODZU, R. | |
| ROBINSON, R. | |
| 59) SESHADRI, T. R. | Current Sci. <u>16</u> , 343 (1947) |
| VISWANADHAM, N. | |
| 60) PERKIN, A. G. | J. chem. Soc. (London) <u>95</u> , 1855 (1909) |

Elementaranalyse und Azetylgruppenbestimmung des Agluconazetats

Einwaage mg	CO ₂ mg ²	H ₂ O mg	Einwaage mg	n/100 NaOH ml	CH ₃ CO %		
4,431	9,20	1,57	5,821	5,91	43,55		
				C	H	O	CH ₃ CO
Gefunden			:	56,66%	3,96%	39,38%	43,55%
Hexahydroxyflavonhexaazetat ber.:			:	56,84%	3,86%	39,30%	45,26%

Chemische Reaktionen

Die methanolische Lösung des Glucosids färbte sich nach Zusatz von ZrOCl₂-Lösung gelb; eine Farbänderung nach dem Mischen mit Zitronensäurelösung ließ sich nicht sicher beobachten.

Mit FeCl₃-Lösung färbte sich die Lösung des Glucosids olivgrün.

b) Isolierung von Quercimeritrin aus den Blättern von Centaurea cyanus L.

Aus 27 g trockenen Kornblumenblättern, die wir Anfang Juli 1957 in einem Kornfeld bei Schöngeising an der Amper gesammelt hatten, erhielten wir in der üblichen Weise*) 156 mg gelbes Kristallisat, welches sich aus wässrigem Methanol gut umkristallisieren ließ und einen Schmelzpunkt von 245-247° C zeigte. Der Schmelzpunkt von Quercimeritrin liegt nach G. KLEIN⁶¹⁾ bei 247-249° C.

UV-Absorptionsspektrum

Substanz aus Kornblumenblättern : max₁ = 374 mμ; max₂ = 257 mμ;
Quercimeritrin nach K. PAECH⁶²⁾ : max₁ = 374 mμ; max₂ = 257 mμ;

Elementaranalyse

4,415 mg Glucosid verloren bei der quantitativen Trocknung im Hochvakuum 0,124 mg an Gewicht. Die verbleibenden 4,291 mg ergaben bei der Elementaranalyse 8,35 mg CO₂ und 1,82 mg H₂O.

- 61) KLEIN, G. Handbuch der Pflanzenanalyse, Teil II, Bd. III, S. 873, Wien 1932
62) PAECH, K. Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd. III, S. 487, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955
TRACEY, M. V.

*) Die Kristallisation aus dem eingeeengten wässrigen Rohextrakt dauerte etwa 4 Wochen; der schlecht filtrierbare Niederschlag wurde abzentrifugiert.

Gefunden : C = 53,10%; H = 4,75%; O = 42,15%
für Quercimeritrin berechnet: C = 54,31%; H = 4,31%; O = 41,38%

Aus dem Gewichtsverlust bei der quantitativen Trocknung errechnete sich ein Kristallwassergehalt von ungefähr 1 Mol.

Quantitative Hydrolyse

27,7 mg konstant getrocknetes Glykosid wurden 4 Stunden lang mit 10 ml 2n HCl gekocht. Die bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Auswaage betrug 17,4 mg.

Aglykonanteil gefunden : 62,80%
für ein Quercetin-monoglucosid berechnet : 65,09%
für ein Quercetin-diglucosid berechnet : 48,24%

Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die neutralisierte, eingeengte Hydrolysenflüssigkeit wurde in Pyridin-Äthylazetat-Wasser (1+2+2) absteigend chromatographiert. Nach dem Behandeln mit Anilinphthalat zeigte sich ein rehbrauner Fleck mit dem R_f -Wert .40. Die zum Vergleich mitchromatographierten, authentischen Zucker hatten folgende R_f -Werte: Galactose = .35; Glucose = .40; Xylose = .50; Rhamnose = .59.

Zur Bestimmung des Aglucons

Das aus wässrigem Methanol kristallisierte Aglucon schmolz auf dem Koflerblock bei 308° C.

Schmelzpunkte, die in der Literatur⁶³⁾ für Quercetin angegeben werden, liegen bei 312-316° C, 313-314° C und 316-317° C. Quercetin, welches wir aus authentischem Rutin gewannen, schmolz - nach Sintern bei 288°C - bei 303-305° C.

Der Schmelzpunkt des A z e t a t s lag bei 191-193° C. Quercetinpentaazetat schmilzt nach G. KLEIN⁶³⁾ bei 193° C.

63) KLEIN, G.

Handbuch der Pflanzenanalyse, Teil II,
Bd. III, S. 876, Wien 1932

Die UV-Absorptionsmaxima des Aglucons stimmten mit denen des Quercetins überein:

Gefunden: $\max_1 = 375 \text{ m}\mu$; $\max_2 = 255 \text{ m}\mu$;
Quercetin nach K. PAECH⁶²⁾: $\max_1 = 375 \text{ m}\mu$; $\max_2 = 258 \text{ m}\mu$.

Vergleich der UV-Absorptionsmaxima des Glucosids und des Aglucons

Glucosid : $\max_1 = 374 \text{ m}\mu$; $\max_2 = 257 \text{ m}\mu$;
Aglucon : $\max_1 = 375 \text{ m}\mu$; $\max_2 = 255 \text{ m}\mu$.

Chemische Reaktionen

Die methanolische Lösung des Glucosids färbte sich mit einem Tropfen ZrOCl_2 -Lösung gelb (starke gelbgrüne Fluoreszenz im UV-Licht). Nach Zusatz von Zitronensäurelösung wurde die Farbe etwas abgeschwächt, blieb aber bestehen.

Mit FeCl_3 -Lösung färbte sich die Lösung des Glucosids olivgrün.

c) Isolierung von Luteolin-7-glucosid aus den Blüten und Blättern von *Matricaria discoidea* D.C. und aus dem Kraut von *Hieracium staticifolium* Vill.

Aus 115 g trockenen Röhrenblüten, bzw. 110 g trockenem Kraut der "grünen Kamille", die wir Mitte Juni 1957 in der Nähe des Gutes Gern gesammelt hatten, erhielten wir 230 mg (I), bzw. 340 mg (II) gelblich-weißes Kristallisat, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässrigem Äthanol einen Schmelzpunkt von $254\text{--}257^\circ \text{C}$ (unscharf) zeigte.

Aus 104 g trockenen Blättern des Graselken-Habichtskrauts, die wir Anfang Juli 1957 am Bahndamm in der Nähe des Bahnhofs Schöngesing gesammelt hatten, bekamen wir 670 mg einer gelben, kristallinen Substanz (mikrokristalline Nadelbüschel), die nach

62) PAECH, K.
TRACEY, M. V.

Moderne Methoden der Pflanzenanalyse,
Bd. III, S. 487, Bln.-Gött.-Heidelbg. 1955

mehrmaligem Umkristallisieren aus einer Äthanol-Wasser-Mischung unscharf bei 254-256° C schmolz (III). Der Schmelzpunkt von Digtolflavon (Luteolinglucosid) liegt nach H. NAKAMURA und Mitarbeitern²⁰⁾ bei 258° C.

UV-Absorptionsspektrum

	max ₁	max ₂
Glykosid aus <i>Matricaria discoidea</i> D.C. (Kraut):	350 mμ	255 mμ
Glykosid aus <i>Hieracium staticifolium</i> Vill :	350 mμ	254 mμ
Luteolin-7-glucosid nach F. GLOGGENGIESSER ¹⁴⁾ :	352 mμ	256 mμ
Luteolin-7-glucosid nach K. PAECH ⁶²⁾ :	350 mμ	259 mμ

Elementaranalyse

Glykosid	Einwaage mg	Abnahme im Hoch- vakuum, mg	Trockengew. mg	CO ₂ mg ²	H ₂ O mg
I	4,457	0,435	4,022	8,28	1,82
II	4,408	0,431	3,977	8,37	1,83
III	4,305	0,270	4,035	8,31	1,08

für I gefunden	: C = 56,18%;	H = 5,06%;	O = 38,76%
für II gefunden	: C = 57,43%;	H = 5,15%;	O = 37,42%
für III gefunden	: C = 56,20%;	H = 4,99%;	O = 38,81%
für ein Luteolin-mono- glucosid ber.	: C = 56,25%;	H = 4,46%;	O = 39,29%

Aus dem Gewichtsverlust bei der quantitativen Trocknung errechnete sich ein Kristallwassergehalt von ca. 2 1/2 Mol (für I und II) bzw. von 1 1/2 Mol (für III).

Quantitative Hydrolyse

Die 3stündige Hydrolyse in 2n HCl führte zur vollständigen Spaltung der Glykoside.

- | | | |
|-----|---|---|
| 14) | HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GLOGGENGIESSER, F. | Arch. Pharmaz. Ber. deutsch. pharmaz. Ges.
<u>291/63</u> , 126 (1958) |
| 20) | NAKAMURA, H.
OHTA, T.
HUKUTII, G. | ref. in Chem. Zbl. II, 3801 (1936) |
| 62) | PAECH, K.
TRACEY, M. V. | Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd.
III, S. 487, Bln.-Gött.-Heidelbg. 1955 |

Glykosid	Einwaage mg	konstant getrocknete Auswaage, mg
I	46,3	28,4
II	76,7	49,1
III	84,7	53,1

für I gefunden	:	61,30%	Aglykon
für II gefunden	:	64,01%	Aglykon
für III gefunden	:	62,69%	Aglykon
für ein Luteolin-monoglucosid berechnet	:	63,84%	Luteolin
für ein Luteolin-diglucosid berechnet	:	46,89%	Luteolin

Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die neutralisierte, eingeengte Hydrolysenflüssigkeit der drei Glykoside wurde in Pyridin-Äthylazetat-Wasser (1+2+2) absteigend chromatographiert. Nach dem Behandeln mit Anilinphthalat zeigte sich in jedem Fall ein rehbrauner Fleck mit dem R_F -Wert .51. Die zum Vergleich mitchromatographierten, authentischen Zucker hatten folgende R_F -Werte: Galactose = .46; Glucose = .51; Xylose = .59; Rhamnose = .67.

Bei II und III stellten wir aus je 0,5 ml der neutralen, eingeengten Hydrolysenflüssigkeit und 0,5 ml Phenylhydrazinlösung das Osazon dar. Der Schmelzpunkt desselben betrug in beiden Fällen 202-204° C. Glucosazon schmilzt nach N. R. BANNERJEE⁶⁾ unter Zersetzung bei 205° C.

Zur Bestimmung der Aglucone

In allen drei Fällen waren die Aglucone papierchromatographisch mit Luteolin - welches wir aus authentischem Chaerophyllin gewonnen hatten - identisch. R_F (Butanol-Eisessig-Wasser) = .795; R_F (Isopropanol-Ameisensäure-Wasser) = .34.

Die aus wässrigem Methanol umkristallisierten Aglucone schmolzen zwischen 327° C und 330° C.

6) BANNERJEE, N. R. Proc. Indian Acad. Sci. 44A, 284 (1956)
 SESHADRI, T. R.

I-Aglucon	: 327-328° C
II-Aglucon	: 328-330° C
III-Aglucon	: 327-328° C
Luteolin nach L.HÖRHAMMER u. Mitarb. ¹²⁾	: 328° C
Luteolin nach G.KLEIN ⁶⁴⁾	: 328-329,5° C bzw. -329-330° C
Luteolin n.G.R.CLEMO u.D.G.J.FELTON ⁶⁵⁾	: 330° C

Der Schmelzpunkt des A z e t a t s lag für II- und III-Aglucon bei 222-225° C. Der Schmelzpunkt von Luteolintetraazetat wird in der Literatur⁶⁴⁾ mit 222-224° C angegeben.

Die UV-Absorptionsmaxima des III-Aglucons stimmten mit denen des Luteolins überein:

	max ₁	max ₂
Gefunden	: 350 mμ	255 mμ
Luteolin nach C.G.NORDSTRÖM u. T.SWAIN ⁶⁶⁾	: 351 mμ	256 mμ
Luteolin nach L.HÖRHAMMER u. Mitarb. ¹⁴⁾	: 352 mμ	256 mμ
Luteolin nach G.R.CLEMO u. D.G.J.FELTON ⁶⁵⁾	: 353 mμ	257 mμ

Vergleich der UV-Absorptionsmaxima der Glucoside mit Luteolin

	max ₁	max ₂
Glucosid II	: 350 mμ	255 mμ
Glucosid III	: 350 mμ	254 mμ
III-Aglucon	: 350 mμ	255 mμ
Luteolin nach C.G.NORDSTRÖM u. T.SWAIN ⁶⁶⁾	: 351 mμ	256 mμ
(Luteolin-5-glucosid ⁶⁶⁾)	: 349 mμ	265 mμ !)

-
- | | |
|--|---|
| 12) HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GÖTZ, H. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.
<u>291/63</u> , 44 (1958) |
| 14) HÖRHAMMER, L.
WAGNER, H.
GLOGGENIESSER, F. | Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges.
<u>291/63</u> , 126 (1958) |
| 64) KLEIN, G. | Handbuch der Pflanzenanalyse, II. Bd.III,
S. 863, Wien 1932 |
| 65) CLEMO, G. R.
FELTON, D. G. J. | J. chem. Soc. (London) 1535 (1949) |
| 66) NORDSTRÖM, C. G.
SWAIN, T. | J. chem. Soc. (London) 2764 (1953) |

Verschiebung der UV-Maxima im Borsäure-Natriumazetat-Milieu

F l a v o n	abs. Äthanol		Äth.+Bors.+Na.az.		Verschiebung	
	max ₁	max ₂	max ₁	max ₂	max ₁	max ₂
Glykosid III	350	255	375	261	+25	+6
Luteolin-7-glucosid ¹⁴⁾	351	257	377	263	+26	+6

Chemische Reaktionen

Die Reaktionen wurden mit allen drei Glucosiden durchgeführt. Die methanolische Lösung färbte sich bei der Reduktion mit Magnesiumpulver und Salzsäure rotorange, in der gleichen Weise, wie dies bei freiem Luteolin der Fall war.

Bei der Alkalisierung der Reduktionsprodukte mit festem Natriumbikarbonat erhielten wir in jedem Fall rotviolette Lösungen.

Die Reaktion mit Eisenchlorid entsprach vollkommen der des freien Luteolins; sie führte zu einem olivgrünen Produkt.

Die methanolische Lösung färbte sich mit einem Tropfen $ZrOCl_2$ -Lösung gelb (starke, gelbe Fluoreszenz im UV-Licht). Nach Zusatz von Zitronensäurelösung verschwand die Farbe wieder gänzlich.

Bei den drei isolierten Glucosiden erhielten wir nach dem Besprühen der Chromatogramme mit "Echtblausalz"-Lösung keine gefärbten Flecken.

d) Isolierung von Apigenin-7-glucosid aus den weißen Strahlenblüten von Chrysanthemum uliginosum Pers., Matricaria inodora L. und Matricaria chamomilla L.

Aus 10 g trockenen Strahlenblüten von Chrysanthemum uliginosum Pers., die Mitte August 1956 im Botanischen Garten in München gesammelt wurden, gewannen wir in der üblichen Weise 292 mg eines fast weißen Kristallisats (I) vom Schmelzpunkt 228-230° C.

Aus 7 g trockenen Randblüten der geruchlosen Kamille - die zur gleichen Zeit ebenfalls im Botanischen Garten geerntet wurden -

erhielten wir 168 mg (II), aus 146 g trockenen Strahlenblüten der echten Kamille, die wir durch Absieben von handelsüblichen "Flores chamomillae DAB 6" gewonnen hatten, 1,325 g (III) des gleichen Kristallisats. In beiden letzteren Fällen lag der Schmelzpunkt des Rohprodukts bei 194-196° C.

Umkristallisationsversuche aus reinem und wässrigem Methanol bzw. Äthanol sowie aus heißem Wasser mißlingen bei allen drei Substanzen. Wir erhielten immer wieder nur amorphe, gallertige, fast weiße Niederschläge, die nach dem Trocknen überhaupt keine definierten Schmelzpunkte mehr zeigten, sondern sich unter Braunfärbung beim Erhitzen zersetzten.

Elementaranalyse

Glykosid	Einwaage mg	Abnahme im Hoch- vakuum mg	Trockengew. mg	CO ₂ mg ²	H ₂ O mg
I	4,728	0,223	4,505	9,47	2,15
III	4,295	0,344	3,951	8,40	1,69
			C	H	O
für I gefunden			57,37%	5,34%	37,29%
für III gefunden			58,02%	4,79%	37,19%
für ein Apigenin-monoglucosid ber.			58,33%	4,63%	37,04%

Aus dem Gewichtsverlust bei der quantitativen Trocknung errechnete sich ein Kristallwassergehalt von ca. 1 Mol (für I) bzw. 2 Mol (für III).

UV-Absorptionsspektrum

Glykosid I	: max ₁ = 335 mμ; max ₂ = 268 mμ
Glykosid II	: max ₁ = 334 mμ; max ₂ = 268 mμ
Glykosid III	: max ₁ = 335 mμ; max ₂ = 268 mμ
Apigenin-7-glucosid ⁶⁶⁾	: max ₁ = 335 mμ; max ₂ = 268 mμ

66) NORDSTRÖM, C. G. J. chem. Soc. (London) 2764 (1953)
SWAIN, T.

Quantitative Hydrolyse

Die 6stündige Hydrolyse in 2n HCl führte zur vollständigen Spaltung der Glykoside.

Glykosid	Einwaage mg	konstant getrocknete Auswaage, mg
I	38,9	23,8
II	83,5	50,4
III	46,7	29,2

für I gefunden	:	61,18%	Aglykon
für II gefunden	:	60,48%	Aglykon
für III gefunden	:	64,03%	Aglykon
für ein Apigenin-monoglucosid berechnet	:	62,50%	Apigenin
für ein Apigenin-diglucosid berechnet	:	45,46%	Apigenin

Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die neutralisierte, eingeengte Hydrolysenflüssigkeit der drei Glykoside wurde in Pyridin-Äthylazetat-Wasser (1+2+2) absteigend chromatographiert. Nach dem Behandeln mit Anilinphthalat zeigte sich in jedem Fall ein rehbrauner Fleck mit dem R_F -Wert .51. Die zum Vergleich mitchromatographierten, authentischen Zucker hatten folgende R_F -Werte: Galactose = .45; Glucose = .51; Xylose = .585; Rhamnose = .66.

Bei II und III stellten wir aus je 1 ml der neutralen, eingeengten Hydrolysenflüssigkeit und 1 ml Phenylhydrazinlösung das Osazon dar. Der Schmelzpunkt desselben betrug bei II 202-203°C, bei III 203-205°C. Glucosazon schmilzt nach N. R. BANNERJEE⁶⁾ unter Zersetzung bei 205°C.

Zur Bestimmung der Aglucone

In allen drei Fällen waren die Aglucone papierchromatographisch mit Apigenin - welches wir aus authentischem Apilin gewonnen hatten - identisch: R_F /BEW = .88; R_F /IAW = .49.

6) BANNERJEE, N. R.
SESHADRI, T. R.

Proc. Indian Acad. Sci. 44A, 284
(1956)

Die aus wässrigem Methanol umkristallisierten Aglucone schmolzen zwischen 347° C und 349° C. Die Schmelzpunkte der **A z e t a t e** lagen zwischen 181° C und 184° C.

Fl a v o n	Smp. °C	Smp. Azetat °C
I-Aglucon	347-349	181-184
II-Aglucon	349	182-184
III-Aglucon	348-349	181,5
Apigenin ⁶⁷⁾	347-348	181-182
Apigenin ⁶⁸⁾	343-345	181-182

Vergleich der UV-Absorptionsmaxima der Glucoside mit Apigenin

Glykosid I	max ₁ = 335 mμ;	max ₂ = 268 mμ
Glykosid II	max ₁ = 334 mμ;	max ₂ = 268 mμ
Glykosid III	max ₁ = 335 mμ;	max ₂ = 268 mμ
Apigenin ⁶⁶⁾	max ₁ = 335 mμ;	max ₂ = 269 mμ

Chemische Reaktionen

Die Reaktionen wurden mit allen drei Glucosiden durchgeführt. Die methanolische Lösung färbte sich bei der Reduktion mit Magnesiumpulver und Salzsäure orange, in der gleichen Weise, wie dies bei freiem Apigenin der Fall war.

Bei der Alkalisierung der Reduktionsprodukte mit festem Natriumbikarbonat erhielten wir in jedem Fall rotviolette Lösungen.

Die Reaktion mit Eisenchlorid entsprach vollkommen der des freien Apigenins; sie führte zu einem rotbraunen Produkt.

Die methanolische Lösung färbte sich mit einem Tropfen ZrOCl₂-Lösung gelb (starke, gelbe Fluoreszenz im UV-Licht). Die Farbe verschwand nach Zusatz von Zitronensäurelösung.

Bei den drei isolierten Apigeninglucosiden erhielten wir nach dem Besprühen der Chromatogramme mit "Echtblausalz"-Lösung keine gefärbten Flecken.

-
- 66) NORDSTRÖM, C. G. J. chem. Soc. (London) 2764 (1953)
SWAIN, T.
- 67) CZAJKOWSKI Ber. 33, 1988 (1900)
KOSTANECKI
TAMBOR
- 68) GUPTA, S. R. Proc. Indian Acad. Sci. 35A, 242 (1952)
SESHADRI, T. R.

- e) Isolierung von Apigenin-7-glykosiden aus den weißen Strahlenblüten von Chrysanthemum leucanthemum L., Chr. maximum Ram., Chr. Parthenium Bernh., Bellis perennis L. und Anacyclus officinarum Hn.

Die Pflanzen hatten wir im Spätsommer 1956 gesammelt: Chrysanthemum leucanthemum L. auf einer Wiese bei Lochhausen, Bellis perennis L. auf einer Wiese in der Nähe des Gutes Gern und die übrigen im Botanischen Garten.

Aus den getrockneten, weißen Strahlenblüten der genannten Arten wurde nach der üblichen Methode je eine Substanz gewonnen. Die verwendeten Drogenmengen und die Ausbeuten sind zusammen mit den Schmelzpunkten, den R_F -Werten und den UV-Absorptionsmaxima der isolierten Glykoside in der folgenden Zusammenstellung aufgeführt:

Herkunft der Glykoside	Drogenmenge g	Ausbeute mg	R_F -Werte			Smp. °C	mp _{max₁}	mp _{max₂}
			BEW ⁺	AAW	IAW			
Chrysanthemum leucanthemum I	12,0	216	.52	.575	.595	229(Z)	336	269
Chrysanthemum maximum II	19,0	324	.51	.575	.595	-	-	-
Chrysanthemum Parthen. III	10,0	160	.59	.575	.595	220	335	268
Bellis perennis IV	8,0	153	.48	.575	.595	222(Z)	335	269
Anacyclus officinarum V	7,5	185	.25	.220	.595	203-5 (Zers.)	335	268

Versuche, die Glykoside umzukristallisieren, scheiterten wie beim Apigenin-7-glucosid (siehe S. 77).

Hydrolysen und quantitative Hydrolysen

Die Glykoside wurden 6-9 Stunden lang mit 2n H₂SO₄ bzw. mit 2n HCl gekocht. Bei den konstant getrockneten Glykosiden IV und V führten wir eine quantitative Hydrolyse durch, deren Daten wir nachstehend aufführen.

Glykosid	Einwaage mg	konstant getrocknete Auswaage, mg
IV	58,3	35,2
V	60,7	24,0

für IV gefunden	:	60,38%	Aglykon
für V gefunden	:	39,54%	Aglykon
für ein Apigenin-monoglucosid berechnet	:	62,50%	Apigenin
für ein Apigenin-diglucosid berechnet	:	45,46%	Apigenin
für ein Apigenin-triglucosid berechnet	:	35,72%	Apigenin

Zur Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die neutralisierten, eingeengten Hydrolysenflüssigkeiten aller fünf Glykoside wurden in Pyridin-Äthylazetat-Wasser (1+2+2) absteigend chromatographiert. Nach dem Behandeln mit Anilinphthalat zeigten sich jedoch nur sehr schwache, bräunliche Flecken. In allen Fällen fanden wir einen solchen mit dem R_F -Wert .51. Daneben trat bei I, III, IV und V ein weiterer, sehr schwacher bräunlicher Punkt mit einem R_F -Wert von .785 auf. Bei II fanden wir einen kräftigeren, rehbraunen und einen schwächeren rotbraunen Fleck, für die wir einen R_F -Wert von .51 bzw. .665 berechneten.

Die zum Vergleich mitchromatographierten authentischen Zucker hatten folgende R_F -Werte: Galactose = .46; Glucose = .51; Xylose = .595; Rhamnose = .665.

Zur Bestimmung der Aglucone

In allen fünf Fällen waren die Aglucone papierchromatographisch mit Apigenin - welches wir aus authentischem Apiin gewonnen hatten - identisch: R_F /BEW = .88; R_F /IAW = .49.

Die aus wässrigem Äthanol umkristallisierten Aglykone schmolzen zwischen 343° C und 349° C. Die Schmelzpunkte der A z e t a t e lagen zwischen 179° C und 184° C:

Flavon	Smp. ° C	Smp. Azetat ° C
I-Aglykon	346-349	180,5
II-Aglykon	349	181-182
III-Aglykon	349	179-181
IV-Aglykon	343-345	182-184
V-Aglykon	348	181
Apigenin ⁶⁷⁾	347-348	181-182
Apigenin ⁶⁸⁾	343-345	181-182

Vergleich der UV-Absorptionsmaxima der Glykoside mit Apigenin

Glykosid I	max ₁ = 336 mμ;	max ₂ = 269 mμ
Glykosid III	max ₁ = 335 mμ;	max ₂ = 268 mμ
Glykosid IV	max ₁ = 335 mμ;	max ₂ = 269 mμ
Glykosid V	max ₁ = 335 mμ;	max ₂ = 268 mμ
Apigenin ⁶⁶⁾	max ₁ = 335 mμ;	max ₂ = 269 mμ

Chemische Reaktionen

Die Reaktionen wurden mit allen fünf Glykosiden durchgeführt. Die Reduktionsprobe mit Magnesiumpulver und Salzsäure, die Alkalisierung der Reduktionsprodukte mit festem Natriumbikarbonat, die Reaktion mit Eisenchloridlösung, mit ZrOCl₂-Lösung sowie der Sprühtest mit "Echtblausalz"-Lösung wurden in der gleichen Weise und mit denselben Ergebnissen wie beim Apigenin-7-glucosid durchgeführt (siehe S. 79).

Untersuchung der weißen Blüten der Papilionacee Robinia

Pseudacacia L. und Nachisolierung von Robinin

Aus 105 g abgefallenen, im Herbst 1958 gesammelten, trockenen Robinienblüten wurde in der üblichen Weise ein eingediger, wässriger Extrakt hergestellt. Aus diesem schied sich innerhalb

- | | |
|--|---|
| 66) NORDSTRÖM, C. G.
SWAIN, T. | J. chem. Soc. (London) 2764 (1953) |
| 67) CZAJKOWSKI
KOSTANECKI
TAMBOR | Ber. <u>33</u> , 1988 (1900) |
| 68) GUPTA, S. R.
SESHADRI, T. R. | Proc. Indian Acad. Sci. <u>35A</u> , 242 (1952) |

weniger Stunden reichlich Kristalle ab, die wir abzentrifugierten und mit wenig kaltem Wasser wuschen. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methanol zeigten die gelben Nadelchen einen Schmelzpunkt von 249-250° C. Nach 2stündiger Hydrolyse einer kleinen Menge Glykosid in 2n HCl schüttelten wir das gebildete Aglykon mit Äther aus. Es war papierchromatographisch mit Kämpferol - welches wir aus authentischem Kämpferol-3-glucosid gewonnen hatten - identisch:

$$R_F/\text{BEW} = .85; \quad R_F/\text{AAW} = .93; \quad R_F/\text{IAW} = .31.$$

f) Isolierung eines Glykosidgemisches zweier Oligohydroxyflavone aus den Blättern von Cirsium oleraceum Scop.

Aus 146 g trockenen Kohldistelblättern, die wir im August 1957 beim Poschinger Weiher in der Nähe von Unterföhring gesammelt hatten, erhielten wir - direkt aus dem methanolischen Extrakt - 11,54 g einer Substanz, die aus Methanol in kräftigen, weißen Nadelchen kristallisierte.

Der isolierte Stoff erwies sich papierchromatographisch als Gemisch zweier Substanzen (I und II), die durch Umkristallisieren aus wässrigem Methanol bzw. Äthanol nicht getrennt werden konnten und deren papierchromatographische Daten wir in Tabelle 5 (siehe S. 84) zusammenstellen.

Zur Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die neutralisierte, eingeengte Hydrolysenflüssigkeit wurde in Pyridin-Äthylazetat-Wasser (1+2+2) absteigend chromatographiert. Nach dem Behandeln mit Anilinphthalat zeigte sich ein rehbrauner Fleck mit einem R_F -Wert .50 und ein gleich kräftiger, rotbrauner mit .66. Die zum Vergleich mitchromatographierten, authentischen Zucker hatten folgende R_F -Werte: Galactose = .45; Glucose = .50; Xylose = .59; Rhamnose = .66.

Zur Beschreibung der Aglykone

Das bei der Hydrolyse entstandene Aglykongemisch trennte sich papierchromatographisch in IAW. Die papierchromatographischen Daten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

T a b e l l e 5

Flavon	R _F -Werte		Fluoreszenzfarben im UV-Licht		
	IAW	BEW	unbehandelt	Al ₂ (SO ₄) ₃	bas. Bleiazetat
Glykosid I	.835	.52	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
Glykosid II	.75	.51	dunkelbraun	gelb	bräunl. gelb
Aglykon I	.62	.89	dunkelbraun	dunkelbraun	dunkelbraun
Aglykon II	.535	.90	dunkelbraun	gelb	bräunl. gelb
Chrysin ³⁶⁾	-	.93	braun	gelb	dunkelgelb

Flavongenin	Zahl der OH-Gruppen	G-3-OH	R _F -Wert in IAW (2+5+5)
II-Aglykon	?	-	.535
Apigenin	3	-	.49
Luteolin	4	-	.39
Kämpferol	4	+	.31
Quercetin	5	+	.20

Chemische Reaktionen

Die Reduktion des Substanzgemisches in methanolischer Lösung mit Zinkfolie und Salzsäure führte zu einem schwach orangerot gefärbten Produkt.

Mit einem Tropfen ZrOCl₂-Lösung färbte sich die methanolische Lösung gelb (kräftige, gelbe Fluoreszenz im UV-Licht). Nach Zusatz von Zitronensäurelösung trat sofort Entfärbung ein.

g) Isolierung von Patuletin aus den Blütenblättern von Tagetes signatus Bartl.

Aus 80 g trockenen Blütenblättern der kleinblütigen, gezeichneten Sammetblume, die wir im August 1956 im Botanischen Garten ge-

36) GAGE, T. B.
DOUGLAS, C. D.
WENDER, S. H.

Analytic. Chem. 23, 1583 (1951)

sammelt hatten, erhielten wir in der üblichen Weise^{*)} 384 mg gelbes Kristallisat, das nach wiederholtem Umkristallisieren aus wässrigem Methanol einen Schmelzpunkt von 260-263° C zeigte. Patuletin schmilzt nach P. S. RAO und T. R. SESHADRI⁶⁹⁾ bei 262-264° C, nach N. R. BANNERJEE und T. R. SESHADRI⁶⁾ bei 260-261° C.

UV-Absorptionsspektrum

Die Lösung des Stoffes in Methanol p.a. zeigte im UV-Bereich die Absorptionsmaxima $\max_1 = 370 \text{ m}\mu$, $\max_2 = 258 \text{ m}\mu$, sowie eine schwache Schulter bei 269 $\text{m}\mu$.

Elementaranalyse

4,874 mg Substanz verloren bei der quantitativen Trocknung im Hochvakuum 0,482 mg an Gewicht. Die verbleibenden 4,392 mg ergaben bei der Elementaranalyse 9,32 mg CO_2 und 1,49 mg H_2O .

Gefunden : C = 57,91%; H = 3,80%; O = 38,29%
für Patuletin berechnet : C = 57,83%; H = 3,61%; O = 38,55%

Methoxygruppenbestimmung

mg Einwaage	ml n/50 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	% CH_3O
4,707	3,98	8,75

Gefunden : $\text{OCH}_3 = 8,75\%$
für Patuletin berechnet : $\text{OCH}_3 = 9,34\%$

Zur Beschreibung des Azetats

Der Schmelzpunkt des Azetats lag bei 174-175° C. Patuletin-pentaazetat schmilzt bei 170-172° C⁶⁹⁾ bzw. bei 176-178° C⁶⁾.

Azetylgruppenbestimmung:

mg Einwaage	ml n/100 NaOH	% CH_3CO
5,750	5,11	38,25

- 6) BANNERJEE, N. R. Proc. Indian Acad. Sci. 44A, 284 (1956)
SESHADRI, T. R.
69) RAO, P. S. Proc. Indian Acad. Sci. 14A, 643 (1941)
SESHADRI, T. R.

*) Die Abscheidung der Kristalle erfolgte sofort beim Erkalten des noch nicht eingengten, wässrigen Extrakts.

Gefunden : 38,25% CH_3CO
für Patuletin berechnet : 39,67% CH_3CO

Aus dem Gewichtsverlust bei der quantitativen Trocknung (Elementaranalyse) errechnete sich ein Kristallwassergehalt von ca. $1/2$ Mol.

h) Isolierung eines Trimethoxy-trihydroxyflavons aus den Blättern von Centaurea jacea L.

Aus 100 g trockenen Blättern der gemeinen Flockenblume, die Anfang Juli 1957 auf einer Wiese bei Fürstenfeldbruck gesammelt wurden, erhielten wir 1,053 g mikrokristalliner, gelber, länglicher Kristallplättchen*), die sich leicht aus Methanol umkristallisieren ließen und auf dem Koflerblock einen scharfen Schmelzpunkt von $150-151^\circ \text{C}$ zeigten.

UV-Absorptionsspektrum

Die Lösung der Substanz in Methanol p.a. zeigte im UV-Bereich die Absorptionsmaxima: $\text{max}_1 = 352 \text{ m}\mu$, $\text{max}_2 = 257 \text{ m}\mu$, sowie eine flache Schulter bei $265 \text{ m}\mu$.

Elementaranalyse

4,628 mg Glykosid verloren bei der quantitativen Trocknung im Hochvakuum 0,376 mg an Gewicht. Die verbleibenden 4,252 mg ergaben bei der Elementaranalyse 8,61 mg CO_2 und 1,98 mg H_2O .

Gefunden : C = 55,65%; H = 5,21%; O = 39,14%
für ein Trimethoxy-trihydroxy-flavonmonoglucosid berechnet : C = 55,17%; H = 4,98%; O = 39,85%

Aus dem Gewichtsverlust bei der quantitativen Trocknung errechnete sich ein Kristallwassergehalt von $2 \frac{1}{2}$ Mol.

*) Das Kristallisat wurde in diesem Fall nicht direkt aus dem wässrigen Rohextrakt erhalten, sondern aus dessen Äthylazetat-ausschüttelung.

Methoxygruppenbestimmung

mg Einwaage	ml n/50 Na ₂ S ₂ O ₃	% CH ₃ O
2,615	4,64	18,36
Gefunden	:	18,36% OCH ₃
für ein Trimethoxy-trihydroxy- flavonmonoglucosid berechnet	:	17,82% OCH ₃

Zur Bestimmung der Zuckerkomponenten

Die neutralisierte, eingeengte Hydrolysenflüssigkeit wurde in Pyridin-Äthylazetat-Wasser (1+2+2) absteigend chromatographiert. Nach dem Behandeln mit Anilinphthalat zeigte sich ein rehbrauner Fleck mit einem R_F -Wert .50. Die zum Vergleich mitchromatographierten, authentischen Zucker hatten folgende R_F -Werte: Galactose = .45; Glucose = .50; Xylose = .59; Rhamnose = .60.

Zur Bestimmung des Aglucons

Das aus wässerigem Methanol kristallisierte Aglucon schmolz bei 97° C. Seine Lösung in Methanol p.a. zeigte im UV-Bereich die Absorptionsmaxima $\max_1 = 350 \text{ m}\mu$, $\max_2 = 257 \text{ m}\mu$ ³⁷⁾.

Das A z e t a t schmolz bei 153-154° C. Die Azetylgruppenbestimmung zeigte folgendes Ergebnis:

Einwaage mg	ml n/100 NaOH	% CH ₃ CO
8,015	4,09	21,96
Gefunden	:	21,96% CH ₃ CO
für ein Trimethoxy-trihydroxy- flavon berechnet	:	26,54% CH ₃ CO

Übereinstimmung des demethylierten Aglucons mit Quercetagetin

	Smp. ° C	UV-Maxima		Smp. Methyl- produkt ° C
		max ₁	max ₂	
Demethyliertes Aglucon ³⁷⁾	302-305	365	260	142
Quercetagetin	300-305 ⁷⁰⁾	361 ⁶²⁾	259 ⁶²⁾	142 ⁷¹⁾
	314-316 ⁷²⁾			

Vergleich der UV-Absorptionsmaxima von Glucosid und Aglucon

Glucosid : max₁ = 352 mμ; max₂ = 257 mμ

Aglucon : max₁ = 350 mμ; max₂ = 257 mμ

Chemische Reaktionen

Die methanolische Lösung des Glucosids und des Aglucons färbte sich bei der Reduktion mit Magnesiumpulver und Salzsäure tiefrot. Nach Zusatz von festem Natriumbikarbonat schlug die rote Farbe des Reduktionsprodukts in Blauviolett um.

Mit einem Tropfen ZrOCl₂-Lösung zeigte das Glucosid im Tageslicht eine kräftig gelbe Farbe. (Nach Zusatz von Zitronensäurelösung ließ sich eine Farbänderung mit Sicherheit nicht beobachten).

Bei der Reaktion mit Eisenchlorid färbte sich das Glucosid braun.

-
- | | |
|------------------|---|
| 37) PARIKH, K. | Dissertation, München, in Vorbereitung |
| 62) PAECH, K. | Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, |
| TRACEY, M. V. | Bd. III, S. 487, Bln.-Gött.-Heidelbg. 1955 |
| 70) CEKAN, Z. | Chem. Listy <u>49</u> , 1053 (1955) |
| HEROUT, V. | |
| 71) MAHAL, H. S. | J. Indian chem. Soc. <u>15</u> , 87 (1938) |
| 72) RAO, P. S. | Proc. Indian Acad. Sci. <u>14A</u> , 289 (1941) |
| SESHADRI, T. R. | |

IV. A n n a n g

T a b e l l e 6

Zusammenstellung der als flavonfüh-
rend beschriebenen Kompositen-Arten

Artname	Pflanzen- teil	Flavonoide	Autoren
<i>Coreopsis douglasii</i>	Blüten	Butein	GEISSMAN, T.A. ⁷³⁾
<i>Coreopsis Drumondii</i>	Blüten	Butein, Butin, Iso-Coreopsin, Luteolin, ein Pentaoxychalkon	PURI, B. SESHADRI, T.R. ⁴⁾
<i>Coreopsis gigantea</i>	Blüten	Butein ⁷⁴⁾ , Coreopsin ⁷⁵⁾ , Sulfurein, Marein, Maritimein, Okanin, Maritimetin ⁷⁶⁾	GEISSMAN, T.A. ⁷⁴⁾ GEISSMAN, T.A. ⁷⁵⁾ GEISSMAN, T.A., HARBORNE, J.B. u. SEIKEL, M.K. ⁷⁶⁾
<i>Coreopsis grandiflora</i> Nutt.	Blüten	Leptosin, Leptosidin, Luteolin, 8-Methoxybutin	GEISSMAN, T.A. ⁷⁷⁾ HEATON, Ch.D. ⁷⁷⁾
<i>Coreopsis maritima</i>	Blüten	Butein, Coreopsin, Sulfurein, Luteolin-7-glucosid, Marein, Maritimetin	GEISSMAN, T.A. ⁷⁶⁾ HARBORNE, J.B. ⁷⁸⁾ GEISSMAN, T.A. ⁷⁸⁾
<i>Coreopsis tinctoria</i>	Blüten	Butein, Butin, Coreopsin, Iso-Coreopsin, ein Auronglykosid	PURI, B., SESHADRI, T.R. ⁴⁾

- 4) PURI, B. SESHADRI, T.R. J.Sci.Ind.Research 13B, 321 (1954)
- 73) GEISSMAN, T.A. J.Amer.chem.Soc. 63, 656 (1941)
- 74) GEISSMAN, T.A. J.Amer.chem.Soc. 63, 2689 (1941)
- 75) GEISSMAN, T.A. J.Amer.chem.Soc. 64, 1704 (1942)
- 76) GEISSMAN, T.A. J.Amer.chem.Soc. 78, 825 (1956)
HARBORNE, J.B.
SEIKEL, M.K.
- 77) GEISSMAN, T.A. J.Amer.chem.Soc. 65, 677 (1943)
HEATON, Ch.D.
- 78) HARBORNE, J.B. J.Amer.chem.Soc. 78, 829 (1956)
GEISSMAN, T.A.

Fortsetzung Tabelle 6

Artnamen	Pflanzen- teil	Flavonoide	Autoren
Cosmos bipinnatus	Blüten	Apigenin-7-glucosid Quercetin-rhamno- glucosid	NAKAOKI, T. ²⁷⁾
Cosmos lanceolata	Strahlen- blüten	Lanceolin, Leptosin	SHIMOKORIYAMA, M. HATTORI, S. ⁷⁹⁾
Cosmos sulfureus	Strahlen- blüten	Coreopsin ⁴⁾ 75) 79) Sulfuretin ⁷⁹⁾ Sulfurein ⁷⁹⁾	GEISSMAN, T. A. ⁷⁵⁾ PURI, B., SESHADRI, T. R. ⁴⁾ SHIMOKORIYAMA, M. HATTORI, S. ⁷⁹⁾
	Scheiben- blüten u. Hüllkelch	Luteolin ⁴⁾ 75) (ev. Iso- quercitrin ⁷⁵⁾ Butein, Butin, Iso-Coreopsin, Sulfuretin, Quercetin u. Quercetinglykosid ⁴⁾	
Cosmos saxiola	Strahlen- blüten	Lanceolin, Leptosin	SHIMOKORIYAMA, M. HATTORI, S. ⁷⁹⁾
Carthamus tinctorius	Blüten	Carthamin, Iso-Car- thamin ⁸⁰⁾ , Cartha- min-Präcursor ⁸¹⁾	KURODA, C. ⁸⁰⁾ SHIMOKORIYAMA, M. HATTORI, S. ⁸¹⁾
Dahlia variabilis Desf.	gelbe Blüten	Apigenin ⁸²⁾ , Butein ⁸⁴⁾	KLEIN, G. ⁸²⁾ NAKAOKI, T. ⁸³⁾ PRICE, J. R. ⁸⁴⁾
	weiße Petale	Apigenin ⁸³⁾ , Luteo- lin, Diosmin-7-rham- noglucosid ⁸³⁾ , Apige- nin-4'-glucosid ⁸⁵⁾	MANSFIELD, G. H., SWAIN, T., NORDSTRÖM, C. G. ⁸⁵⁾

4) PURI, B.
SESHADRI, T. R.

J. Sci. Ind. Research 13B, 321 (1954)

27) NAKAOKI, T.

cit. PARIS, R., BEAUQUESNE, L., Ann.
pharmac. franc. 8, 65, 148, 228, 322 (1950)

75) GEISSMAN, T. A.

J. Amer. chem. Soc. 64, 170 (1942)

79) SHIMOKORIYAMA, M.
HATTORI, S.

J. Amer. chem. Soc. 75, 1900 (1953)

80) KURODA, C.

Sci. Pap. Inst. phys. chem. Res. (Tokyo)
13, 59 (1930)

81) SHIMOKORIYAMA, M.
HATTORI, S.

Arch. Biochem. Biophysics 54, 93 (1955)

82) KLEIN, G.

Handbuch der Pflanzenanalyse II, Bd. III
S. 928, Wien, 1932

83) NAKAOKI, T.

J. pharmac. Soc. Japan 58, 197 (1938)

84) PRICE, J. R.

J. chem. Soc. (London) 1017 (1939)

85) MANSFIELD, G. H.
SWAIN, T.
NORDSTRÖM, C. G.

Nature (London) 172, 23 (1953)

Fortsetzung Tabelle 6

Artname	Pflanzen- teil	Flavonoide	Autoren
Dahlia varia- bilis			
"Pius IX" gelbe Var. ⁸⁶⁾ 87)	Blüten- blätter	Butein ⁸⁶⁾ , 2',4',4'-Tri- oxychalkon ⁸⁶⁾ 87), 6-Oxy-2-(3,4-dioxyben- zyliden)-cumaranon ⁸⁷⁾	BATE-SMITH, E.C., SWAIN, T. ⁸⁶⁾ NORDSTRÖM, C.G., SWAIN, T. ⁸⁷⁾
eine gelbe Varietät ⁴⁾	Blüten	Butein, Butin, Coreop- sin, Iso-Coreopsin, Apigenin ⁴⁾	PURI, B. SESHADRI, T.R. ⁴⁾
"Dandy" blaue Varietät ⁶⁶⁾	Blüten	Apigenin, Apigenin-4'- glucosid, Apigenin-7- glucosid, Apigenin-7- rhamno-glucosid, Luteo- lin-5-glucosid, Luteo- lin-7-diglucosid ⁶⁶⁾	NORDSTRÖM, C.G., SWAIN, T. ⁶⁶⁾
Senecio erati- cus ss. barbara- lifolius		Rutin	SANTAVY, F., POTESILOVA, H., KUBICEK, R. ⁸⁸⁾
Senecio Jaco- baea L.		Quercetin	MANSKE, R.H.F. ⁸⁹⁾
Anthemis nobilis L.	Blüten	Apiin ⁸²⁾ , Apigenin-d- glucosid ⁹⁰⁾ 91)31), Apigenin, Quercitrin (zweifelhaft)	KLEIN, G. ⁸²⁾ WEHMER, C. ⁹⁰⁾ POWER, F.B., BROWNING, J.H. ⁹¹⁾ JACINI, G. ³¹⁾
4) PURI, B. SESHADRI, T.R.		J.Sci.Ind.Research <u>13B</u> , 321 (1954)	
31) JACINI, G.		Helv.chim.Acta <u>18</u> , 276 (1935), zit. PARIS, R., BEAUQUESNE, L., Ann.pharmac. franc. <u>8</u> , 65, 148, 228, 322 (1950) J.chem.Soc.(London) 2764 (1953)	
66) NORDSTRÖM, C.G. SWAIN, T.		Handbuch der Pflanzenanalyse II, Bd.III, S.928, Wien 1932	
82) KLEIN, G.		J.chem.Soc.(London) 2185 (1953)	
86) BATE-SMITH, E.C. SWAIN, T.		Chem. and Ind. 823 (1953)	
87) NORDSTRÖM, C.G. SWAIN, T.		Chem.Listy <u>51</u> , 1767 (1957)	
88) SANTAVY, F. POTESILOVA, H. KUBICEK, R.		ref. Chem.Zbl. <u>I</u> 4735 (1936) Die Pflanzenstoffe, II, S. 1235, Jena 1931	
89) MANSKE, R.H.F.		J.chem.Soc.(London) <u>105</u> , 1829 (1914), zit.Pitoterapia <u>23</u> , 333 (1952)	
90) WEHMER, C.			
91) POWER, F.B. BROWNING, J.H.			

Fortsetzung Tabelle 6

Artnamen	Pflanzen- teil	Flavonoide	Autoren
Anthemis austriaca L.	Kraut	Hesperidin	KLEIN, G. ⁸²⁾
Matricaria chamomilla L.	Blüten- köpfe	Apigenin ⁸²⁾ ⁹²⁾ , Apigenin ⁸²⁾ 25) ⁹²⁾ ⁹³⁾ ⁹⁴⁾ , amorphes Apigeninglykosid ⁸²⁾ , Api- geninglykosid ⁹³⁾ ⁹⁴⁾ , Api- genin-7-glucosid ²⁶⁾ , Quercimerittrin ²⁶⁾	KLEIN, G. ⁸²⁾ POWER, F. B., BROWNING, J. H. ²⁵⁾ SCHINDLER ⁹²⁾ MASCARÉ, M., PARIS, R. ⁹³⁾ MAYER ⁹⁴⁾ COOK LANG, W. SCHWANDT, K. ²⁶⁾
	Strahlen- blüten ²⁶⁾		
	Scheiben- blüten ²⁶⁾		
Chrysanthemum frutescens	Strahlen- blüten	2 Apigeninglykoside	ROLLER, K. ³²⁾
Chrysanthemum indicum	Blüten	Luteolinglykosid	RAO, P. S. ⁹⁵⁾
Chrysanthemum leucanthemum	Strahlen- blüten	Apigeninglykosid ³¹⁾ 3 Apigeninglykoside	JACINI, G. ³¹⁾ ROLLER, K. ³²⁾
Chrysanthemum maximum	Strahlen- blüten	2 Apigeninglykoside	ROLLER, K. ³²⁾
Weißes Chrysan- themum	Blüten- blätter	Apigenin-7-glucosid	WADA, M., HATTORI, T. ²⁸⁾

- 25) POWER, F. B.
BROWNING, J. H.
26) LANG, W.,
SCHWANDT, K.
28) WADA, M.
HATTORI, T.
31) JACINI, G.
32) ROLLER, K.
82) KLEIN, G.
92) SCHINDLER
93) MASCARÉ, M.
PARIS, R.
94) MAYER
COOK
95) RAO, P. S.
- J. chem. Soc. (London) 105, 2280 (1914)
Dtsch. Apotheker-Ztg. 97, 149 (1957)
Misc. Repts. Research Inst. Nat. Resources
(Japan) Nr. 32, 67 (1953)
Helv. chim. Acta 18, 276 (1935)
Z. Bot. 44, 493 (1956)
Handbuch der Pflanzenanalyse, II,
S. 928-941, Wien 1932
Inhaltsstoffe und Prüfungsmethoden ho-
möopathisch verwendeter Heilpflanzen
Bull. Sci. pharmacol. 43, 279 (1936);
ibid. 44, 401 (1937)
The Chemistry of Natural Coloring
Matters, S. 161-212, New York 1943,
zit. Fitoterapia 23, 333 (1952)
Proc. Indian Acad. Sci. 15A, 123 (1942)

Fortsetzung Tabelle 6

Artnamen	Pflanzen- teil	Flavonoide	Autoren
<i>Erigeron annuus</i>	Blüten	Quercetin, Apigenin-7-glucuronid	IMAI, K., 96) MAYAMA, T.
<i>Erigeron bonariensis</i>	Blüten	Quercetin, Quercitrin	IMAI, K., 97) MAYAMA, T.
<i>Aster tartaricus</i>	Wurzel	Quercetin	WEHMER, C. 98)
<i>Zinnia elegans</i> Jacq., gelb-weiße Var.	Blüten	Apigeninglykosid	NAKAOKI, T. 99)
<i>Blumea</i> <i>Eriantha</i> D.C.	ganze Pflanze	Erianthin	BOSE, P.K., 100) DUTT, P.
<i>Tagetes patula</i> L.	Blütenköpfe	Quercetagenin	KLEIN, G. 82)
	Blütenblätter	Patuletin ⁶⁹⁾ 101), Patulitrin ⁶⁾	RAO, P.S., SESHADRI, T.R. 69) ROW, L.R., SESHADRI, T.R. 101) BANNERJEE, N.R., SESHADRI, T.R. 6)
<i>Tagetes erecta</i>	Blüten	Quercetagenin, Quercetagenin, Tagetin ¹⁰²⁾	MAHAL, H.S. 71) RAO, P.S., SESHADRI, T.R. 72)
	Blätter	Kämpferitritin ¹⁰²⁾	MORITA, N. 102)
<i>Arnica montana</i>		"ein Flavon" F=260°C	GESSNER, O. 103)

- 6) BANNERJEE, N. R.
SESHADRI, T. R.
69) RAO, P. S.
SESHADRI, T. R.
71) MAHAL, H. S.
72) RAO, P. S.
SESHADRI, T. R.
82) KLEIN, G.
96) IMAI, K.
MAYAMA, T.
97) IMAI, K.
MAYAMA, T.
98) WEHMER, C.
99) NAKAOKI, T.
100) BOSE, P. K.,
DUTT, P.
101) ROW, L. R.
SESHADRI, T. R.
102) MORITA, N.
103) GESSNER, O.
- Proc. Indian Acad. Sci. 44A, 284 (1956)
Proc. Indian Acad. Sci. 14A, 643 (1941)
J. Indian chem. Soc. 15, 87 (1938)
Proc. Indian Acad. Sci. 14A, 289 (1941)
Handbuch der Pflanzenanalyse, II,
S. 928-941, Wien 1932
J. pharmac. Soc. Japan 73, 128 (1953)
J. pharmac. Soc. Japan 74, 109 (1954)
Die Pflanzenstoffe, Erg. Bd., S. 24,
Jena 1935
J. pharmac. Soc. Japan 60, 502 (1940)
J. Indian chem. Soc. 17, 45 (1940)
Proc. Indian Acad. Sci. 22A, 215 (1945)
J. pharmac. Soc. Japan 77, 31 (1957)
Med. Mschr. 3, 825 (1949)

Fortsetzung Tabelle 6

Artname	Pflanzen- teil	Flavonoide	Autoren
<i>Solidago virgaurea</i>	Blüten Blätter ¹⁰⁵⁾	Quercitrin	FUCHS, L. ¹⁰⁴⁾ O'CONNOR, R.T., STANSBURY, M.F., SAVICH, T.R., ¹⁰⁵⁾ GUTHRIE, J.D.
<i>Solidago canadensis</i> L.		Quercitrin	FUCHS, L. ¹⁰⁴⁾
<i>Solidago serotina</i>		Quercitrin ¹⁰⁴⁾ , Querce- tin ¹⁰⁶⁾ , Isoquerci- trin ¹⁰⁶⁾	FUCHS, L. ¹⁰⁴⁾ WADA, E. ¹⁰⁶⁾
<i>Eupatorium cannabinum</i>		Flavonglykoside aus Quercetin + Glucose + Rhamnose	GRZYBOWSKA, J. JERZMANOWSKA, Z. ¹⁰⁷⁾
	Stengel	Rutin	
<i>Artemisia abrotanum</i> L.		Rutin, ein Flavonagly- kon F = 163-165° C (ev. Artemisetin)	KRANEN-FIEDLER, U. ¹⁰⁸⁾
<i>Artemisia absinthium</i>		Artemisetin	TUNMANN, P., ¹⁰⁹⁾ ISAAC, O. CEKAN, Z., ⁷⁰⁾ HEROUT, V.
<i>Artemisia cina</i> BG.		Quercitrin ⁸²⁾ (zweifel- hafte ältere Angabe), Flavonkörper ⁹²⁾	KLEIN, G. ⁸²⁾ SCHINDLER ⁹²⁾
<i>Carduus marianus</i>	Früchte	mindestens 4 Flavone in der Samenschale	SCHINDLER ⁹²⁾

82) KLEIN, G.

Handbuch der Pflanzenanalyse, II.
S. 928-941, Wien 1932

92) SCHINDLER

Inhaltsstoffe und Prüfungsmethoden ho-
möopathisch verwendeter Heilpflanzen

104) FUCHS, L.

Scientia pharmac. 17, 128 (1949)

105) O'CONNOR, R.T.
STANSBURY, M.F.
SAVICH, T.R.
GUTHRIE, J.D.

J.Amer.chem.Soc. 66, 1794 (1944)

106) WADA, E.

Science 22, 217 (1952)

107) GRZYBOWSKA, J.
JERZMANOWSKA, Z.

Roczniki Chem. 28, 213 (1954)

108) KRANEN-FIEDLER, U.

Arzneimittel-Forsch. 6, 475 (1956)

109) TUNMANN, P.
ISAAC, O.

Angew.Chem. 67, 708 (1955)

70) CEKAN, Z.
HEROUT, V.

Chem. Listy 49, 1053 (1955)

Fortsetzung Tabelle 6

Artname	Pflanzen- teil	Flavonoide	Autoren
Cynara Scolymus L.	Blätter	Luteolinglykosid, 1 Flavonheterosid	MASQUELIER, J. MICAUD, J. 110)
Ambrosia artemisifolia	Pollen	Isoquercitrin, Querce- tin (sekundär aus ei- nem Glykosid), Iso- rhamnetin (sek. aus einem Glykosid)	KLEIN, G. 82) WEHMER, C. 90)
Helianthus annuus L.	Blüten	Quercimeritrin	KLEIN, G. 82)
Centaurea jacea L.	Wurzel	Centaurein	BRIDEL, M., 38) 39) CHARAUX, C.
Centaurea scabiosa L.	Blätter	Scutellarein-glucuro- nid	CHARAUX, C., 111) RABATÉ, J.

Während wir unsere Arbeit abschlossen, veröffentlichten C. STEELINK und T. A. GEISSMAN¹⁵⁾ ihre Untersuchungsergebnisse über Chrysanthemum segetum L. Sie fanden in den Blütenblättern u.a. Quercimeritrin und Gossypitrin.

- | | |
|------------------------------------|--|
| 15) GEISSMAN, T.A.
STEELINK, C. | J.org.Chemistry <u>22</u> , 946 (1957) |
| 38) BRIDEL, M.
CHARAUX, C. | C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 833 (1922) |
| 39) BRIDEL, M.
CHARAUX, C. | C.R.hebd.Séances Acad.Sci. 1168 (1922) |
| 82) KLEIN, G. | Handbuch der Pflanzenanalyse, II,
S. 928-941, Wien 1932 |
| 90) WEHMER, C. | Die Pflanzenstoffe, II, S. 1222,
Jena 1931 |
| 110) MASQUELIER, J.
MICAUD, J. | Bull.Soc.Pharmac.Bordeaux <u>95</u> , 65 (1956) |
| 111) CHARAUX, C.
RABATÉ, J. | J.Pharmac.Chim. <u>132</u> , 155 (1940) |

T a b e l l e n 7 b i s 16

Zusammenstellung der papierchromatographischen Untersuchungsergebnisse

- Zeichenerklärungen:
- + die betreffende Substanz wurde nachgewiesen
 - (+) die betreffende Substanz wurde nur in geringer Menge gefunden
 - die betreffende Substanz war nicht anwesend

T a b e l l e 7

Vorkommen der Glykoside A und B

N a m e	Pflanzenteil	Glykosid	
		A	B
Achillea ptarmica L.	Blütenköpfchen	-	+
Anacyclus officinarum Hn.	gelbe Scheibenblüten	+	
Anthemis nobilis L.	Blütenköpfchen	+	+
Buphthalmum salicifolium L.	Blütenköpfchen	+	
	Blätter	+	
Centaurea cyanus L.	Blätter	+	+ ?
Centaurea macrocephala Willd.	gelbe Blüten	+	+
Chrysanthemum frutescens L.	gelbe Scheibenblüten	+	
leucanthemum L.	gelbe Scheibenblüten	+	
maximum Ram.	gelbe Scheibenblüten	+	
Parthenium Bernh.	gelbe Scheibenblüten	+	
segetum L.	gelbe Scheibenblüten	+	+
vulgare Bernh.	gelbe Scheibenblüten	+	+
Erigeron strigosus Mühlenbg.	Blütenköpfchen	(+)	
	Blätter	+	
Matricaria chamomilla L.	gelbe Scheibenblüten	+	+
discoidea D.C.	gelbe Röhrenblüten	+	-
inodora L.	gelbe Röhrenblüten	+	+

T a b e l l e 8

Vorkommen von Glykosid C

N a m e	Pflanzenteil	Glykosid C
<i>Achillea filipendula</i> Lam.	Blütenköpfchen	+
ptarmica L.	Blütenköpfchen	+
<i>Anacyclus officinarum</i> Hn.	gelbe Scheibenblüten	+
<i>Bupthalmum salicifolium</i> L.	Blütenköpfchen	+
	Kraut	+
<i>Centaurea cyanus</i> L.	Blüten	+
	Blätter	+
macrocephala Willd.	gelbe Blüten	+
<i>Chrysanthemum corymbosum</i> L.	gelbe Scheibenblüten	+
frutescens L.	gelbe Scheibenblüten	+
leucanthemum L.	gelbe Scheibenblüten	+
maximum Ram.	gelbe Scheibenblüten	+
<i>Parthenium Bernh.</i>	gelbe Scheibenblüten	+
segetum L.	gelbe Blüten	+
vulgare Bernh.	gelbe Blüten	+
uliginosum Pers.	gelbe Scheibenblüten	+
<i>Cirsium oleraceum</i> Scop.	Blüten	+
<i>Erigeron strigosus</i> Mühlenbg.	Blütenköpfchen	+
<i>Helianthus annuus</i> L.	gelbe Strahlenblüten	+
<i>Inula helenium</i> L.	gelbe Blüten	+
<i>Matricaria chamomilla</i> L.	gelbe Scheibenblüten	+
discoidea D.C.	gelbe Blüten	+
inodora L.	gelbe Scheibenblüten	+
<i>Tussilago farfara</i> L.	gelbe Blüten	+

T a b e l l e 9
Vorkommen von Glykosid D

N a m e	Pflanzenteil	Glykosid D
Achillea millefolium L.	Blütenköpfchen	+
	Kraut	+
ptarmica L.	Blütenköpfchen	+
Anthemis nobilis L.	Blütenköpfchen	+
Centaurea dealbata Willd.	Blätter	+
jacea L.	Blüten	+
scabiosa L.	Blüten	+
	Blätter	+
Chrysanthemum corymbosum L.	Scheibenblüten	+
	Blätter	+
frutescens L.	Scheibenblüten	(+)
leucanthemum L.	Scheibenblüten	+
	Kraut	+
maximum Ram.	Scheibenblüten	+
	Strahlenblüten	(+)
Parthenium Bernh.	Scheibenblüten	+
	Blätter	(+)
vulgare Bernh.	Röhrenblüten	+
	Blätter	(+)
uliginosum Pers.	Scheibenblüten	+
	Blätter	+
Echinops Gmelini Turcz.	Blätter	+
Hieracium staticifolium Vill.	Blätter	+
Lappa minor D.C.	Blüten	+
Leontodon hispidus L.	Kraut	+
	Blüten	+
Matricaria chamomilla L.	Blütenköpfchen	+
discoidea D.C.	Röhrenblüten	+
inodora L.	Scheibenblüten	+
	Kraut	+
Serratula coronata L.	Kraut	+
Tagetes signatus Bartl.	Blüten	+
Taraxacum officinalis Web.	Blüten	+
	Kraut	+

T a b e l l e 10

Vorkommen verschiedener, nicht näher identifizierter Luteolin-
glykoside und ihre R_F -Werte

N a m e	Pflanzenteil	R_F -Werte			
		BEW	ÄAW	IAW	
Achillea millefolium L.	Kraut	.35	-	-	+
	Blütenköpfchen	.23	.12	.65	+
ptarmica L.	Blütenköpfchen	.28	-	-	+
	Blätter	.44	.345	.59	+
Anacyclus officinarum Hn.	Strahlenblüten	.22	.145	.435	+
Carlina acaulis L.	Blätter	.40	.36	.59	+
	Blüten				(+)
	Blätter	.34	.36	.59	+
	Blüten				(+)
	Blätter	.23	-	.59	+
	Blüten				+
Centaurea cyanus L.	Blätter	.37	.285	.60	+
dealbata Willd.	Blätter	.30	-	-	+
macrocephala Willd.	Blätter	.45	.35	.60	+
montana L.	Blätter	.32	.25	.40	+
Chrysanthemum maximum Ram.	Blätter	.305	.26	.57	+
	Strahlenblüten				(+)
Parthenium Bern.	Scheibenblüten	.32	-	-	+
	Blätter	.10	.13	.42	+
uliginosum Pers.	Scheibenblüten	.25	-	-	+
Leontodon hispidus L.	Blüten	.26	-	-	+
	Blüten	.19	-	-	+
Taraxacum officinalis Web.	Blüten	.33	-	.58	+
	Blüten	.23	-	.53	+
	Kraut				+

T a b e l l e 11

Vorkommen von Glykosid F

N a m e	Pflanzenteil	Glykosid F
<i>Achillea millefolium</i> L.	Blütenköpfchen	+
ptarmica L.	Blütenköpfchen *)	+
<i>Anthemis nobilis</i> L.	weiße Blütenblätter	+
<i>Bellis perennis</i> L.	weiße Strahlenblüten *)	+
<i>Centaurea cyanus</i> L.	blaue Blüten *)	+
	Blätter *)	(+)
dealbata Willd.	rotviolette Blüten *)	+
montana L.	blaue Blüten *)	+
jacea L.	rotviolette Blüten *)	+
scabiosa L.	rotviolette Blüten *)	+
<i>Chrysanthemum frutescens</i> L.	weiße Strahlenblüten	+
leucanthemum L.	weiße Strahlenblüten *)	+
	Scheibenblüten *)	(+)
	Blätter *)	(+)
maximum Ram.	weiße Strahlenblüten *)	+
	Scheibenblüten *)	(+)
<i>Parthenium Bernh.</i>	weiße Strahlenblüten	+
	Blätter *)	(+)
uliginosum Pers.	weiße Strahlenblüten	+
<i>Cirsium oleraceum</i> Scop.	Blüten *)	+
<i>Cosmos bipinnatus</i> Cav.	weiße Strahlenblüten *)	+
<i>Echinops Gmelini</i> Turcz.	blaue Blüten	+
<i>Erigeron strigosus</i> Mühlenbg.	weiße Strahlenblüten *)	+
	Blätter *)	+
<i>Lappa minor</i> D.C.	rotviolette Blüten *)	+
<i>Matricaria chamomilla</i> L.	weiße Strahlenblüten	+
inodora L.	weiße Strahlenblüten	+
<i>Serratula coronata</i> L.	(blaue) Blüten	+

*) Bezüglich der R_F-Depressionen in BEW verweisen wir auf Seite 12.

T a b e l l e 12

Vorkommen verschiedener, nicht näher charakterisierter
Apigeninglykoside und ihre R_F-Werte

N a m e	Pflanzenteil	R _F -Werte		
		BEW	AAW	IAW
Anacyclus officinarum Hn.	Strahlenblüten	.25	.22	.595 +
Anthemis nobilis L.	Blütenköpfchen	.65	.67	.735 +
Carlina acaulis L.	Blüten	.45	.38	.55 +
	Blüten	.30	.17	.69 +
	Blätter	.30	.17	.69 +
Chrysanthemum leucanthemum L.	Strahlenblüten	.66	.87	- +
maximum Ram.	Strahlenblüten	.41	.45	- +
Parthenium Bernh.	Blätter	.15	.25	.595 +
Matricaria chamomilla L.	Strahlenblüten	.78	-	- +
inodora L.	Strahlenblüten	.78	.88	- +
Serratula coronata L.	Blüten	.72	-	.67 +

T a b e l l e 13

Vorkommen von Glykosid E

N a m e	Pflanzenteil	Glykosid E
Achillea filipendula Lam	gelbe Blüten	+
Centaurea macrocephala Willd.	gelbe Blüten	(+)
Chrysanthemum segetum L.	gelbe Blüten	(+)
vulgare Bernh.	gelbe Blüten	(+)
Erigeron strigosus Mühlenbg.	gelbe Scheibenblüten	(+)
	Blätter	(+)
Matricaria chamomilla L.	gelbe Scheibenblüten	(+)
inodora L.	gelbe Scheibenblüten	(+)

T a b e l l e 14
Vorkommen von Glykosid Q

N a m e	Pflanzenteil	Glykosid Q
Arnica montana L.	Blüten	+
Bellis perennis L.	Scheibenblüten	+
Centaurea cyanus L.	Blüten	+
Senecio sarracenus Koch	Kraut	+
Tussilago farfara L.	Blüten	+

T a b e l l e 15
Vorkommen von Glykosid O

N a m e	Pflanzenteil	Glykosid O
Arnica montana L.	Blüten	+
Bellis perennis L.	Scheibenblüten	+
	Kraut	+
Chrysanthemum uliginosum Pers.	Blätter	+
Senecio jacobaea L.	Blätter	+
sarracenus Koch	Kraut	+
Tussilago farfara L.	Blüten	+

T a b e l l e 16
Ergebnisse der systematischen Untersuchung der Aglykone

Zeichenerklärung:

P = Polyoxyflavon aus Buphthalmum salicifolium L.

Qu = Quercetin

I = Isorhamnetin

K = Kämpferol

L = Luteolin

Ap = Apigenin

A = Kraut

B = Blätter

C = Blütenköpfchen

D = Blüten

DR = Strahlenblüten

DS = Scheibenblüten

Fortsetzung Tabelle 16

N a m e		P	QU	I	K	L	Ap
Achillea filipendula Lam	D		+		+	+	-
millefolium L.	A	-	-	-	-	+	
	D	-	-	-	-	+	+
ptarmica L.	B		+			+	
	C		+			+	+
Anacyclus officinarum Hn.	DR	-		-	-	+	+
	DS	+	+				-
Anthemis nobilis L.	C	+				+	+
Arnica montana L.	D	-	+		+	-	-
Bellis perennis L.	A		+				
	DR						+
	DS	-	+	+	+		-
Bupthalmum salicifolium L.	A	+	+			+	
	D	+	+				-
Carlina acaulis L.	B	-	-	-		+	+
	D	-	-	-		+	+
Centaurea cyanus L.	B	+	+			+	+
	D		+		+		+
dealbata Willd.	B		(+)			+	(+)
	D					(+)	+
jacea L.	D					+	+
macrocephala Willd.	B					+	
	D	+	+	(+)			
montana L.	B					+	
	D	-					+
scabiosa L.	B					+	
	D					+	+
Chrysanthemum corymbosum L.	B					+	
	DR					+	
	DS		+	(+)		+	
frutescens L.	DR						+
	DS	+	+			(+)	
leucanthemum L.	A					+	+
	DR						+
	DS	+	+	(+)		+	(+)

Fortsetzung Tabelle 16

N a m e		P	QU	I	K	L	Ap
Chrysanthemum maximum Ram.	A	-	-			+	
	DR	-	-			+	+
	DS	(+)	+			+	(+)
Parthenium Bernh.	B					+	+
	DR						+
	DS	+	+			+	(+)
segetum L.	D	+	+	(+)		(+)	-
vulgare Bernh.	B	-	-			+	-
	D	+	+	(+)		+	-
uliginosum Pers.	B		+			+	
	DR						+
	DS		+			+	(+)
Cirsium oleraceum Scop.	D		+				+
Cosmos bipinatus Cav.	DR						+
Echinops Gmelini Turcz.	B					+	
	D						+
Erigeron strigosus Mühlenbg.	B		+				+
	C		+	+		+	+
Helianthus annuus L.	D		+				
Hieracium staticifolium Vill.	B					+	
Inula helenium L.	D		+				
Lappa minor D.C.	D					+	+
Leontodon hispidus L.	A					+	
	D					+	(+)
Matricaria chamomilla L.	DR						+
	DS	+	+	(+)		+	(+)
discoidea D.C.	A		(+)			+	
	D	+	+			+	-
inodora L.	A		(+)			+	(+)
	DR						+
	DS	+	+	(+)		+	(+)

Fortsetzung Tabelle 16

N a m e		P	QU	I	K	L	Ap
Senecio jacobaea L. sarracenus Koch	D		+	+			
	A		+		+		
	D		+				
Serratula coronata L.	A		+			+	
	D					+	+
Tagetes signatus Bartl.	D					+	-
Taraxacum officinalis Web.	A					+	-
	D					+	-
Tussilago farfara L.	D	-	+		+	-	-

Lebenslauf

Am 31. März 1928 wurde ich - Walter Josef Kirmayer - als Sohn des Kaufmanns Josef Kirmayer in München geboren.

Von 1939 bis zum Abitur (1948) besuchte ich die Rupprecht-Oberrealschule in München. Von 1944 bis 1945 wurde die Schulzeit wegen Dienstleistung als Luftwaffenhelfer unterbrochen.

Nach zweijähriger Praktikantenzeit in der Münchener Albrecht-Apotheke studierte ich an der Universität München sechs Semester Pharmazie und legte 1953 das pharmazeutische Staatsexamen ab.

In der folgenden Zeit arbeitete ich in verschiedenen Apotheken in der Schweiz und in München. Am 24. Dezember 1954 erhielt ich die Bestallung als Apotheker.

Im Spätsommer 1955 begann ich unter Leitung von Herrn Professor Dr. L. Hörhammer am Institut für Pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München mit der Ausarbeitung vorliegender Dissertation.

